

На правах рукописи

Низамов Ильяс Саидович

ПРОИЗВОДНЫЕ ТИОКИСЛОТ ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННОГО
ФОСФОРА, СОДЕРЖАЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ III-VI ГРУПП.
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

02.00.08 - химия элементоорганических соединений

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Казань - 2003

Работа выполнена в лаборатории фосфорсероорганических соединений Ордена Трудового Красного Знамени института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН.

Научный консультант: член-корреспондент АН Татарстана,
доктор химических наук,
профессор Батыева Э.С.

Официальные оппоненты: заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук,
профессор Зык Н.В.

доктор химических наук,
профессор Галкин В.И.

доктор химических наук
Бурилов А.Р.

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический
университет)

Защита состоится 5 июня 2003 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного Совета Д 212.081.03 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук в Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина (420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, Бутлеровская аудитория).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина.

Отзывы на автореферат, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина, научная часть.

Автореферат разослан " 17 " апреля _____ 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета Д 212.081.03,
доктор химических наук, профессор

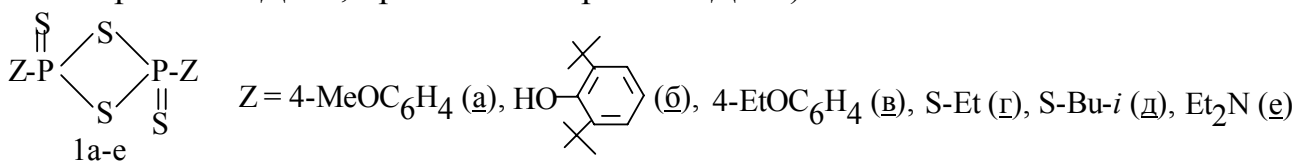
Коновалова И.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одной из фундаментальных проблем химии элементоорганических соединений является создание новых классов и типов фосфорсероорганических соединений (ФСОС). Они имеют большое практическое значение в качестве присадок к смазочным маслам и топливам, регуляторов вулканизации каучуков, экстрагентов, моющих средств, комплексонов, пестицидов, лекарственных препаратов и т.п. Среди ФСОС особое место занимают S-элементосодержащие производные тиокислот четырехкоординированного фосфора, имеющие структурный фрагмент PS_2E (E = элементы главных подгрупп III-VI групп Периодической системы элементов Менделеева). Данные вещества представляют интерес для решения фундаментальных проблем химии элементоорганических соединений (вопросы взаимного влияния атомов в полигетероатомной группировке на примере системы PS_2E , электронного и пространственного строения, таутомерии, комплексообразования, стереохимии, конформационного анализа). Указанные направления химии элементоорганических соединений развиваются в научной школе члена-корреспондента РАН А.Н. Пудовика. В ряду соединений с фрагментом PS_2E наиболее изучены S-силиловые эфиры тиокислот четырехкоординированного фосфора, которые используются в качестве полупродуктов в синтезе ФСОС. Закономерности реакций присоединения и замещения с участием S-силилдитиофосфатов, систематически исследованные в работах Р.А. Черкасова и Г.А. Кутырева с сотрудниками, создали теоретическую базу для дальнейшего изучения синтетических возможностей S-силиловых эфиров тиокислот четырехкоординированного фосфора.

Ряд ФСОС получают на основе хлоридов фосфора, что является экологически неприемлемым. К началу наших исследований методы синтеза соединений с фрагментом PS_2E были разработаны недостаточно и базировались, в основном, на дитиофосфорных или дитиофосфиновых кислотах. Данный традиционный подход не позволяет синтезировать соединения с фрагментом PS_2E с широким варьированием заместителей у атомов фосфора и элементов главных подгрупп. Между тем, разработка удобных способов получения S-элементосодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора и применение их в качестве полупродуктов в синтезе ФСОС, обладающих полезными свойствами, являются актуальными как в теоретическом, так и практическом аспектах.

Выбор исходных соединений. Перспективные методы синтеза ФСОС основаны на сульфидах фосфора. Поскольку ряд тиокислот фосфора получают из P_4S_{10} , в данной работе в качестве тиофосфорилирующих агентов использованы P_4S_{10} и его органические производные 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидного строения 1a-e с фрагментами P-Ar, P-SR и P-NR₂ (соединение 1a – реагент Лоуссона, 1г,д – алкильные гомологи реагента Дэви; при Z = S-Me реагент Дэви).



Тетрафосфордекасульфид и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфиды ранее применялись, в большинстве случаев, для S-функционализации органических соединений, в том числе для тионирования карбонилсодержащих соединений. Большое внимание уделялось также синтезу ФСОС на основе реакций функционально-замещенных карбонилсодержащих соединений с P_4S_{10} и реагентом Лоуссона. В данном исследовании в качестве субстратов выбраны производные элементов главных подгрупп III, IV, V и VI групп открытоцепного строения, содержащие одинарные связи X-E (X = O, N, S), а также органические соединения геминально-замещенного строения (ациклические ацетали и тиоацетали).

Целью работы является разработка новых методов синтеза S-элементосодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора с фрагментом PS_2E (E = B, C, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, S) на основе исследования реакций тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с ациклическими соединениями элементов главных подгрупп III, IV, V и VI групп, содержащими одинарные связи X-E (X = O, N, S), установление основных закономерностей указанных превращений, использование полученных соединений с фрагментом PS_2E в качестве полупродуктов в синтезе новых ФСОС и поиск среди них веществ, обладающих практически полезными свойствами.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые проведено систематическое исследование реакций тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с широким рядом ациклических производных элементов главных подгрупп III, IV, V и VI групп, содержащих одинарные связи X-E (X = O, N, S; E = B, C, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, S), с ацеталами и тиоацеталами. Установлено, что изученные реакции приводят к продуктам “внедрения” фрагмента PS_2 тиофосфорилирующих агентов по связям X-E элементоорганических и органических соединений. Осуществлен направленный синтез S-элементосодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора с фрагментом PS_2E . Изученными реакциями можно управлять, варьируя условия превращений и тип тиофосфорилирующего агента, заместители в 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидах, характер гетероатома X и элемента E и их заместители в элементоорганических соединениях. Найдены границы применимости изученных реакций.

Предложены новые решения проблемы синтеза S-элементосодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора на основе тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов. Расширены синтетические возможности тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов путем разработки новых, общих методов синтеза соединений с фрагментом PS_2E . Показано преимущество разработанных методов синтеза S-элементосодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора по сравнению известными в литературе. Предложенные в работе методы позволяют сократить стадии синтеза целевых продуктов, минуя стадию синтеза тиокислот четырехкоординированного фосфора и исключая образование сероводорода. Большинство изученных реакций протекает в мягких условиях. Они могут быть использованы в качестве препаративных методов синтеза бор-, кремний-, германий-, олово-, свинец- и мышьяксодержащих про-

изводных тиокислот четырехкоординированного фосфора. Предложены более удобные, простые в осуществлении, с небольшим числом стадий методы синтеза S-триорганилсилил-, гермил-, станнил- и плюмбилдитиофосфатов, исходя из промышленно доступного тетрафосфордекасульфида и его производных 2,4-бис(алкилтио)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидного строения. Использование ультразвукового облучения позволяет проводить реакции тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с триалкилборатами, алкилтиостаннанами, дистаннилсульфидами и диалкилдисульфидами в более мягких условиях.

Найдена новая реакция гетероциклизации дисилиловых производных диолов под действием тетрафосфордекасульфида с образованием S-силиловых эфиров циклических дитиофосфорных кислот.

Впервые показано, что реакции ди-, три- и тетраалкоксисиланов, диаминосиланов, диалкокси- и диалкилдитиостаннано, ацеталей и тиоацеталей, триалкилборатов, диалкиловых эфиров арсонистых и арсоновых кислот, триалкиларсенитов и бис(диорганиларсин)сульфидов, содержащих несколько связей X-E (O-Si, N-Si, O-Sn, S-Sn, O-C, S-C, O-B, O-As или S-As), с тетрафосфордекасульфидом и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами в выбранных условиях протекают с разрывом одной из нескольких вышеуказанных связей и останавливаются на стадии образования монофосфорилированных продуктов с фрагментом PS_2E ($E = Si, Sn, C, B, As$). Впервые синтезированы трис(триалкилстаннил)тетратиофосфаты в реакции тетрафосфордекасульфида с бис(триалкилстаннил)сульфидами. Дисилиловые производные диолов и антраниловой кислоты реагируют с 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами с разрывом связи O-Si и образованием S-силиларилдитиофосфонатов, содержащих фрагменты $P(S)S-Si$, $P-O-CH$ или $P-O-C(O)$. Расщепление связи S-Si дисилилового эфира тиогликолевой кислоты при взаимодействии с реагентом Лоуссона приводит к силлил(силоксикарбометил)арилтритиофосфонату.

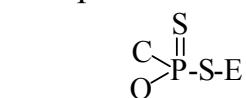
Установлены следующие закономерности протекания реакций с участием тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов: химическая активность алкоксисиланов, -германов и -станнано, содержащих связи O-E, возрастает в ряду $Si < Ge < Sn$, тогда как реакционная способность алкилтиосиланов, -германов и -станнано со связями S-E уменьшается в следующей последовательности $Si > Ge > Sn$; среди диалкоксипроизводных элементов главной подгруппы IV группы геминально-замещенного строения реакционная способность увеличивается от ацеталей к диалкоксисиланам и диалкоксистаннано; диалкилдитиостаннано обладают более высокой активностью, чем тиоацетали; химическая активность алкоксисиланов, аминсиланов и эфиров кислот мышьяка растет по мере увеличения числа связей O-Si, N-Si и O-As в указанных соединениях по отношению к тетрафосфордекасульфиду и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидам. Алкилбораты, триалкил(алкилтио)станнано и бис(триалкилстаннил)сульфиды характеризуются низкой реакционной способностью при взаимодействии с тетрафосфордекасульфидом и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами. Дистаннилсульфиды с фрагментом Sn-S-Sn в реакции с тетрафосфордекасульфидом проявили более низкую реакционную способность, чем алкилтиосиланы, содержащие одну связь S-Sn. Химическая активность алкилтио-, алкокси- и аминсиланов

понижается в ряду $S-Si > N-Si > O-Si$ в реакциях с тетрафосфордекасульфидом и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами. Триалкиларсениты более активны, чем триалкилфосфиты при взаимодействии с реагентом Лоуссона. Аминоарсины являются более реакционноспособными по сравнению аминофосфинами по отношению к реагенту Лоуссона. Тиоарсиниты оказались более активными по сравнению с тиофосфинитами в реакциях с 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами.

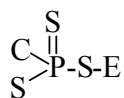
Глубина протекания реакций контролируется выбранным температурным режимом, что позволяет получать продукты желаемого строения. Большинство реакций в мягких условиях останавливается на стадии образования первичных продуктов с фрагментом PS_2E . В ряде случаев первичные продукты при возрастании температуры выше их термической стабильности превращаются во вторичные, более устойчивые продукты. Первичный продукт, образующийся при взаимодействии реагента Лоуссона с диметилловым эфиром антралиновой кислоты, при нагревании десилилируется с замыканием гетероцикла. В реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с бис-(триметилсилил)ацетамидом образуются аддукты с фрагментом $P(S)SSi$, которые при повышении температуры образуют O,S-диметилдитиофосфонаты. Реакция S-этилдифенилтиофосфинита с 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидом протекает через образование первичного S-(третиофосфонато)тиофосфинита с фрагментом $P(S)SP$, который превращается в сульфид исходного тиофосфинита. Триалкилпента-тиофосфаты с фрагментом $P(S)S-SR$, полученные при обработке тетрафосфордекасульфида или 2,4-бис(алкилтио)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов диалкилдисульфидами, в более жестких условиях претерпевают вторичные превращения с образованием триалкилтетратиофосфатов.

Получены новые результаты в ранее изученных реакциях тетрафосфордекасульфида с тетраалкоксисиланами и триалкилборатами и реагента Лоуссона с ацетальными и тиоацетальными (В.С. Благовещенский с сотр., 1969 г.; Дж. Коетзи с сотр., 1972; В.К. Кусков, 1963 г.; А.А. Эль-Барбари, 1984 г.). В отличие от литературных данных установлено, что указанные реакции протекают с образованием первичных продуктов с фрагментом $P(S)S-X$ ($X = B(OR)_2, Si(OR)_3, C(OR)R', C(SR)R'$), которые при более высоких температурах превращаются во вторичные триалкилтетратиофосфаты и арилдитио- и третиофосфонаты.

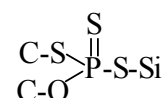
На основе разработанных методов синтезированы новые типы бор-, углерод- (с заместителями), кремний- (в том числе S-силилдитиофосфаты с неопределенными заместителями), германий-, олово-, свинец-, мышьяк- и серосодержащих производных дитиофосфоновых, третиофосфорных, третиофосфоновых, тетратиофосфорных, амидотретиофосфорных, амидодитиофосфоновых и диамидодитиофосфорных кислот со следующими ранее неизвестными фрагментами:

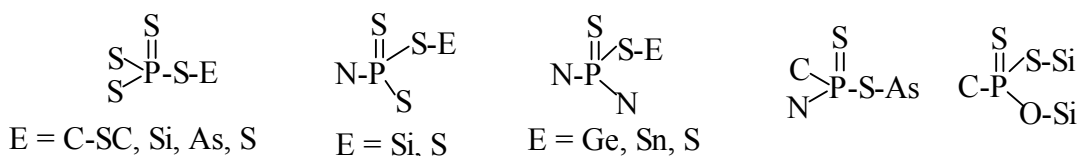


$E = B, C-OC, Ge, Sn, Pb, As$

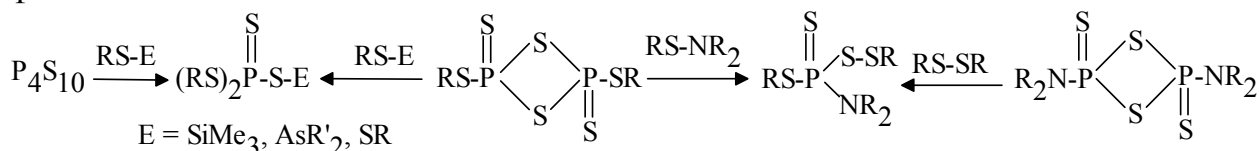


$E = Si, Ge, Sn, Pb, As, S$





Борсодержащие производные тиокислот четырехкоординированного фосфора с фрагментом P(S)SB получены также встречными синтезами путем взаимодействия О,О-диалкилдитиофосфорных кислот с триалкилборатами и 2-гидрокси-1,3,2-диоксaborоланами и –боринанами под воздействием ультразвукового облучения. Встречные синтезы использованы для получения S-силиловых, арсиновых и алкиловых эфиров диалкилтетратиофосфорных и смешанных амидотритиофосфорных кислот, содержащих фрагменты P(S)S-X (X = SiMe₃, AsR₂, SR) и R₂N-P(S)S-SR, при обработке алкилтиосиланов, алкилтиоарсинитов, диалкилдисульфидов и сульфенамидов как тетрафосфордекасульфидом, так и 2,4-бис(алкилтио)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами.



Предложенные новые методы синтеза S-элементосодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора вывели их в разряд доступных соединений и предоставили возможность изучить их структуру, физико-химические, химические и практически полезные свойства. S-Силиловые эфиры тиокислот четырехкоординированного фосфора использованы в качестве удобных полупродуктов для получения широкого ряда ФСОС, в том числе циклического строения. Введены в синтетическую практику новые S-силиловые эфиры тетратиофосфорных, амидотритиофосфорных, арилдитиофосфоновых и арилтритиофосфоновых кислот, О,S-дисилилдитиофосфонаты и S-силил-О-(О-силил)алкилдитиофосфонаты, и расширен синтетический потенциал S-силиловых эфиров дитиофосфорных, диамиодитиофосфорных и арил-амиодитиофосфоновых кислот. Неизвестные ранее типы S-арилтритиофосфонатов бора, S-гермиловых и станниловых производных диамиодитиофосфорных и смешанных амидотритиофосфорных кислот и семичленных фосфацикланов с эндоциклическим фрагментом P-S-E (E = Ge, Sn), а также ФСОС с фрагментом PS₂X (X = SR, C(OR)R', C(SR)R') синтезированы при взаимодействии S-силиловых эфиров тиокислот четырехкоординированного фосфора, О,S-дисилилдитиофосфонатов и S-силил-О-(О-силилалкил)дитиофосфонатов с триалкилборатами, бром- и алкилтиогерманами, триалкилхлорстаннанами, дихлоргерманами, дихлорстаннанами и диалкилдитиогерманами, ацетальми, ортоэфирами и тиацетальми. Показано, что ортоэфиры обладают более высокой реакционной способностью, чем ацетали, тогда как тиацетали уступают по химической активности их кислородным аналогам в реакциях S-силиловыми эфирами тиокислот четырехкоординированного фосфора.

Оптимальные условия проведения реакций определены методом дифференциально-термического анализа (ДТА). В результате исследования структуры и свойств полученных ФСОС методами рентгеноструктурного анализа (РСА), криоскопии, кондуктометрии и ДТА, установлено, что S-бор-, германий-, олово-, свинец- и мышьяк-

содержащие производные тиокислот четырехкоординированного фосфора имеют мономерный и неэлектролитный характер; термическая стабильность S-силил-, гермил- и станнилдитиофосфатов возрастает в ряду $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$; устойчивость к термическим превращениям S-станниловых производных тиокислот четырехкоординированного фосфора уменьшается с ростом числа связей S-Sn; дитиофосфонаты свинца более чувствительны к нагреванию, чем дитиофосфонаты олова.

Среди синтезированных ФСОС найдены вещества, обладающие фунгицидной, фунгистатической, инсектоакарицидной и гербицидной активностью. Показана возможность использования диэтил(трибутилстаннил)тетратиофосфата в качестве присадки к смазочным маслам.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- новые реакции тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с соединениями элементов главных подгрупп III, IV, V и VI групп с одинарными связями X-E ($\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{S}$), приводящие к продуктам “внедрения” фрагмента PS_2 тиофосфорилирующих агентов по указанным связям;
- общие методы синтеза S-элементосодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора с фрагментом PS_2E ;
- новые типы бор-, углерод- (с заместителями), кремний-, германий-, олово-, свинец-, мышьяк- и серосодержащих производных дитиофосфоновых, тритиофосфорных, тритиофосфоновых, тетратиофосфорных, амидотритиофосфорных, амидодитиофосфоновых и диамидодитиофосфорных кислот;
- ранее неизвестные реакции замещения S-силиловых эфиров тиокислот четырехкоординированного фосфора с ацетальями, тиацетальями, ортоэфирами, диалкилдисульфидами, соединениями бора, германия и олова.

Совокупность полученных в диссертационной работе результатов и сформулированных на их основе выводов и теоретических положений, выносимых на защиту, является новым крупным научным достижением в химии элементоорганических соединений, которое заключается в разработке новых, общих методов направленного синтеза S-элементосодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора и в применении их в качестве полупродуктов в синтезе ФСОС, обладающих полезными свойствами.

Личный вклад автора в получение результатов. Соискатель самостоятельно провел анализ литературы по теме диссертации и выбор объектов исследования, поставил проблемы диссертации, разработал новые методы синтеза целевых продуктов, выполнил основной раздел экспериментальной части, идентификацию полученных соединений, обсудил и обобщил результаты диссертационной работы, сформулировал выводы и теоретические положения, выносимые на защиту. Соискателю принадлежит решающая роль в представлении полученных результатов в виде статей, заявок на патенты и тезисов докладов, опубликованных в соавторстве, результаты которых включены в диссертацию. В ходе выполнения диссертационной работы соискатель в качестве одного из научных руководителей внес основной вклад в подготовку 7 кандидатов химических наук: Г.Г. Гарифзянова (1995 г.), Л.А. Альметкина (1996 г.), В.А. Кузне-

цов (1997 г.), А.В. Мацевский (1998 г.), И.Д. Низамов (2000 г.), Г.Г. Сергеенко (2001 г.) и А.Е. Попович (2002 г.).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на итоговых научных конференциях Казанского научного центра (Казанского филиала) РАН (Казань, 1987-2002 гг.); XVII-ой Всесоюзной, 18-ой, 19-ой и 20-ой Всероссийских конференциях по химии и технологии органических соединений серы (Тбилиси, 1989 г.; Казань, 1992 г., 1995 г., 1999 г.); XII-ой, XIII-ой и XIV-ой Международных конференциях по химии фосфора (Тулуза, 1992 г., Иерусалим, 1995 г., Цинциннати, 1998 г.); симпозиумах по химии "Петербургские встречи" (С.-Петербург, 1993 г., 1995 г., 1998 г., 2002 г.); XV-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Минск, 1993 г.); XVI-ой Международной конференции по металлоорганической химии (Брайтон, 1994 г.); четвертой и пятой Международных конференциях по гетероатомной химии (Сеул, 1995 г.; Лондон, Онтарио, Канада, 1998 г.); VI-ой Всероссийской конференции по металлоорганической химии (Н. Новгород, 1995 г.); XI-ой и XII-ой Международных конференциях по химии соединений фосфора (Казань, 1996 г.; Киев, 1999 г.); 14-ом, 15-ом, 16-ом, 17-ом, 19-том и 20-том Международных симпозиумах по органической химии серы (Лодзь, 1990 г.; Каен, 1992 г.; Мерзебург, 1994 г.; Цукуба, 1996 г.; Шеффилд, 2000 г.; Флагстафф, США, 2002 г.).

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 96 публикациях, среди них 21 статья - в ведущих отечественных рецензируемых научных журналах, 28 статей - в международных журналах, 2 авторских свидетельства и 5 патентов на изобретения, глава "Органические реакции сульфидов фосфора" в монографии "Получение и свойства органических соединений серы", 2 обзора в "Журнале общей химии", 1 обзор в международном журнале "Main Group Chemistry" и 1 обзор в Юбилейном сборнике избранных трудов членов АН Республики Татарстан; всего обзоров 4; в отечественных журналах и сборниках - 94 стр., в зарубежных журналах - 177 стр.; всего - 272 стр., из них 247 стр. (91 %) написаны соискателем.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 395 страницах машинописного текста, включая 104 таблицы, 67 рисунка и библиографию из 550 литературных ссылок. В первой главе приведен литературный обзор, посвященный методам синтеза, строению и свойствам S-элементосодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора. В главе II обсуждаются результаты исследования реакций тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с производными элементов главных подгрупп III, IV, V и VI групп, содержащими связи X-E (X = O, N, S). Глава III посвящена исследованию свойств S-элементосодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора, содержащих фрагмент PS_2E (E = C, Si, Sn, As, S), применению силиловых и дисилиловых эфиров тиокислот четырехкоординированного фосфора в качестве полупродуктов в синтезе новых ФСОС. Отдельными разделами представлены результаты испытаний полученных новых соединений на токсичность, биологическую активность и на выявление свойств в качестве присадок к смазочным маслам. Глава IV представляет собой эксперименталь-

ную часть. В приложении приводятся таблицы и рисунки спектров полученных соединений.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с приоритетными программами ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН “Разработка теоретических основ безотходных, энергосберегающих безопасных технологий получения фосфорорганических соединений для нового поколения техники и технологии на основе элементарного фосфора и его ангидридов” и “Разработка методов синтеза, изучение структуры и свойств органических соединений фосфора и его аналогов” по теме “Разработка новых методов синтеза фосфорсодержащих гетероциклов, изучение их пространственного строения и реакционной способности с целью модификации практически важных соединений и создания новых материалов” (№ государственной регистрации 01.20.0005790). Финансовую поддержку работе оказал Российский фонд фундаментальных исследований (№ гранта 95-03-09739а, научный руководитель проекта - диссертант).

Автор благодарит своих Учителей - члена-корреспондента РАН А.Н. Пудовика, члена-корреспондента АН Татарстана Э.С. Батыеву и доктора химических наук, профессора В.А. Альфонсова, а также докторов химических наук Б.Е. Абалонина, Р.Р. Шагидуллина, Г.Н. Никонова и Б.И. Бузыкина за помощь при обсуждении отдельных результатов диссертационной работы; вышеперечисленных аспирантов, старшего лаборанта-исследователя Р.Р. Гибадуллина, студентов химического факультета Казанского государственного университета: Т.П. Сорокину, Н.Г. Галимуллин и Я.Е. Поповича, которые на разных этапах исследования принимали участие в выполнении отдельных разделов экспериментальной части диссертационной работы; специалистов, проводивших физико-химические исследования: И.А. Литвинова, А.Т. Губайдуллина, Д.Б. Криволапова (РСА); Ш.К. Латыпова, Н.М. Азанчеева, К.М. Еникеева, Р.Г. Гайнуллин, Н.М. Корнилова (спектры ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{11}B); С.А. Кацубу, И.И. Вандюкову, Л.В. Аввакумову, В.В. Карпову (ИК спектры), Р.Л. Коршунова (масс-спектры), В.В. Зверева (фотоэлектронные спектры), а также Г.Х. Гильманову, О.К. Поздеева, Ж.В. Молодых, И.С. Ираидову, М.Я. Трemasова, В.А. Сергейчева и Н.И. Глушко, изучавших токсичность и биологическую активность полученных соединений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. РЕАКЦИИ ТЕТРАФОСФОРДЕКАСУЛЬФИДА И 1,3,2,4-ДИТИАДИФОСФЕТАН-2,4-ДИСУЛЬФИДОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП III-VI ГРУПП СО СВЯЗЯМИ X-E (X = O, N, S)

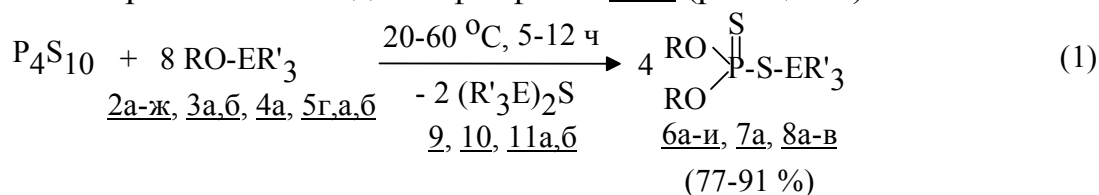
Проведенный анализ литературных данных показывает, что синтез S-элементосодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора на основе сульфидов фосфора ранее был разработан фрагментарно. Так, S-силиловые и S-станниловые производные тиокислот четырехкоординированного фосфора и соединения с фрагментом $\text{P}(\text{S})\text{SP}$ были получены лишь в реакциях P_4S_{10} и 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с аminosиланами, дисилил- и дистаннилсульфидами и аминифосфинами (Г. Роески с сотр., 1977 г.; Й. Хан с сотр., 1986 г.; К. Димерт с сотр., 1990 г.). Таким образом, систематических исследований в данной области химии эле-

ментоорганических соединений до наших работ не проводилось. Поскольку ранее производным кремния было уделено наибольшее внимание в реакциях тиофосфорилирования сульфидами фосфора, решение проблемы разработки новых методов синтеза соединений с фрагментом PS_2E начато с исследования реакций P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с производными элементов главной подгруппы IV группы.

I.1. Реакции тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с производными элементов главной подгруппы IV группы со связями X-E (X = O, N, S)

I.1.1. Реакции с алкоксипроизводными кремния, германия, олова и свинца и ацеталями

Следует отметить, что ранее была изучена реакция P_4S_{10} с тетраалкоксисиланами (В.С. Благовещенский с сотр., 1969 г.; Дж. Коетзи с сотр., 1972 г.). В данной реакции при 160-170 °С получают триалкилтетратиофосфаты и алкилполисилоксаны. Можно предположить, что указанные соединения являются вторичными, образующимися в результате последующих превращений первичных продуктов в жестких условиях. В связи с этим была поставлена цель, исследовать структуру первичных продуктов и выяснить глубину протекания реакций P_4S_{10} с алкоксисиланами. Подбор оптимальных условий реакции проведен методом ДТА. Впервые установлено, что алкоксисиланы 2а-д в мягких условиях реагируют с P_4S_{10} в молярном соотношении 8:1 с образованием О,О-диалкил-S-триметилсилилдитиофосфатов 6а-д (реакция 1).



R = Me, R' = Me, E = Si (2а, 6а, 9);

R = Et, R' = Me, E = Si (2б, 6б, 9);

R = Pr-*i*, R' = Me, E = Si (2г, 6в, 9);


R = Bu, R' = Me, E = Si (2д, 6г, 9);

R = Bu-*i*, R' = Me, E = Si (2в, 6д, 9);

R = $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$, R' = Me, E = Si (2е, 6е, 9);

R = $\text{CH}\equiv\text{CHCH}_2$, R' = Me, E = Si (2ж, 6ж, 9);

R = , R' = Me, Si (3а, 6з, 9);

R = , R' = Me, E = Si (3б, 6и, 9);

R = Et, R' = Ph, E = Ge (4а, 7а, 10);

R = Et, R' = Me, E = Sn (5г, 8а, 11б);

R = Me, R' = Bu, E = Sn (5а, 8б, 11а);

R = Et, R' = Bu, E = Sn (5б, 8в, 11а)

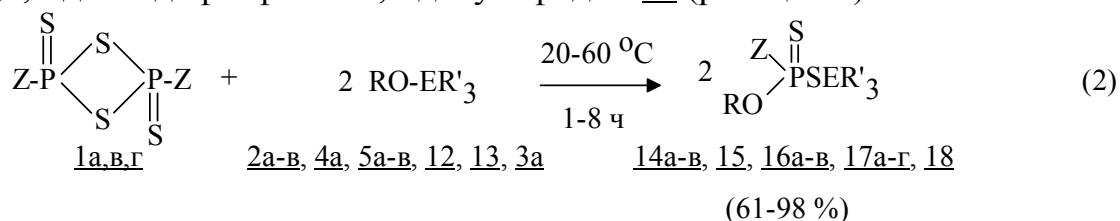
Таким образом, хорошо известные S-силилдитиофосфаты, нашедшие широкое применение в качестве ключевых полупродуктов в синтезе практически полезных ФСОС, можно получать простым и удобным способом, исходя из промышленно доступного P_4S_{10} , минуя стадию синтеза соответствующих дитиофосфорных кислот и исключая образование сероводорода. Разработанный метод носит препаративный характер и позволяет получать целевые S-силилдитиофосфаты 6а-д с высокими выходами. Преимущество предложенного метода подтверждено авторским свидетельством (№ 1735300). Минимальное количество стадий, простота операций, отсутствие растворителя и побочных фосфорсодержащих продуктов позволит сократить затраты материалов и энергоресурсов. На основе предложенного метода также получены ранее неизвестные S-силиловые эфиры ненасыщенных дитиофосфорных кислот 6е-и в реакции

P_4S_{10} с триметилсилиловыми производными аллилового и пропаргилового спиртов 2е,ж и циклических енолов 3а,б (реакция 1). Полученный результат свидетельствует о большом синтетическом потенциале реакции 1.

Таким образом, показано, что алкоксисиланы могут в мягких условиях тиофосфорилироваться под действием P_4S_{10} с образованием первичных продуктов с фрагментом $P(S)SSi$. В связи с этим следует также установить, способны ли алкоксипроизводные других элементов главной подгруппы IV группы вступать в реакции с P_4S_{10} . С целью решения сформулированной проблемы впервые исследованы реакции P_4S_{10} с трифенил(этокси)германом 4а и триалкил(алкокси)станнанами 8а,б,г (реакция 1). Методом ДТА в первом приближении установлено, что реакционная способность алкоксисиланов, -германов и -станнанаов возрастает в ряду $Si < Ge < Sn$ по отношению к P_4S_{10} . Реакции P_4S_{10} с алкоксигерманами и алкоксистаннанами представляют собой новые, препаративные методы синтеза в мягких условиях практически важных О,О-диэтил-S-трифенилгермилдитиофосфата 7а и О,О-диалкил-S-триалкилстаннилдитиофосфатов 8а-в с высокими выходами (авторское свидетельство № 1735299 и патент № 2059645). Таким образом, в реакциях P_4S_{10} алкоксисиланами, -германами и -станнанами образуются продукты “внедрения” фрагмента PS_2 по связи О-Е элементоорганических соединений.

В результате проведенных исследований S-силлил-, гермил- и станнилдитиофосфаты стали более доступными, что позволило изучить их свойства. Методом ДТА найдено, что термическая стабильность S-силлил-, гермил- и станнилдитиофосфатов возрастает в ряду $Si < Ge < Sn$.

Поскольку наряду с P_4S_{10} эффективными тиофосфорилирующими агентами являются его органические производные 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидного строения, поставлена задача, выяснить применимость реакций “внедрения” по связи О-Е элементоорганических соединений при замене P_4S_{10} на 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфиды. С этой целью исследованы реакции (алкокси)триорганилсиланов, -германов, -станнанаов и -плюмбанов 2а-в, 4а, 5а-в, 12 и 13, триметил(циклогесенилокси)силана 3а с 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами 1а,в и 2,4-бис(этилтио)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидом 1г (реакция 2).



$Z = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ (1а, 14а, 15, 16а-в, 17а,в), $4\text{-EtOC}_6\text{H}_4$ (1б, 14б,в, 17б,г), EtS (1г, 18);

$R = \text{Me}$, $R' = \text{Me}$, $E = \text{Si}$ (2а, 14а);

$R = \text{Me}$, $R' = \text{Me}$, $E = \text{Si}$ (2б, 14б);

$R = \text{Bu-}i$, $R' = \text{Me}$, $E = \text{Si}$ (2в, 14в);

$R = \text{Et}$, $R' = \text{Ph}$, $E = \text{Ge}$ (4а, 15);

$R = \text{Me}$, $R' = \text{Bu}$, $E = \text{Sn}$ (5а, 16а);

$R = \text{Et}$, $R' = \text{Bu}$, $E = \text{Sn}$ (5а, 16б);

$R = \text{Me}$, $R' = \text{Me}$, $E = \text{Sn}$ (5б, 16б);

$R = \text{Bu-}i$, $R' = \text{Et}$, $E = \text{Pb}$ (12, 17а);

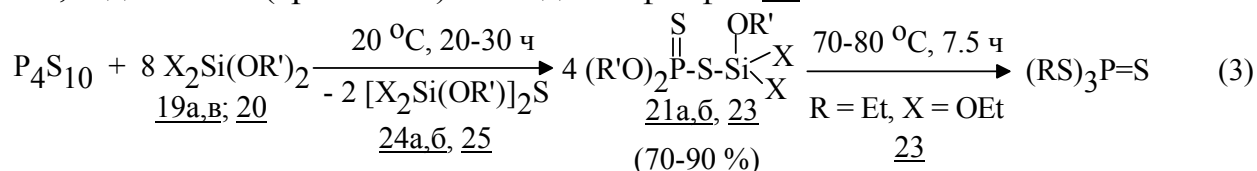
$R = \text{Bu-}i$, $R' = \text{Et}$, $E = \text{Pb}$ (12, 17б);

$R = \text{Me}$, $R' = \text{Ph}$, $E = \text{Pb}$ (13, 17б);

$R = \text{Me}$, $R' = \text{Ph}$, $E = \text{Pb}$ (13, 17г);

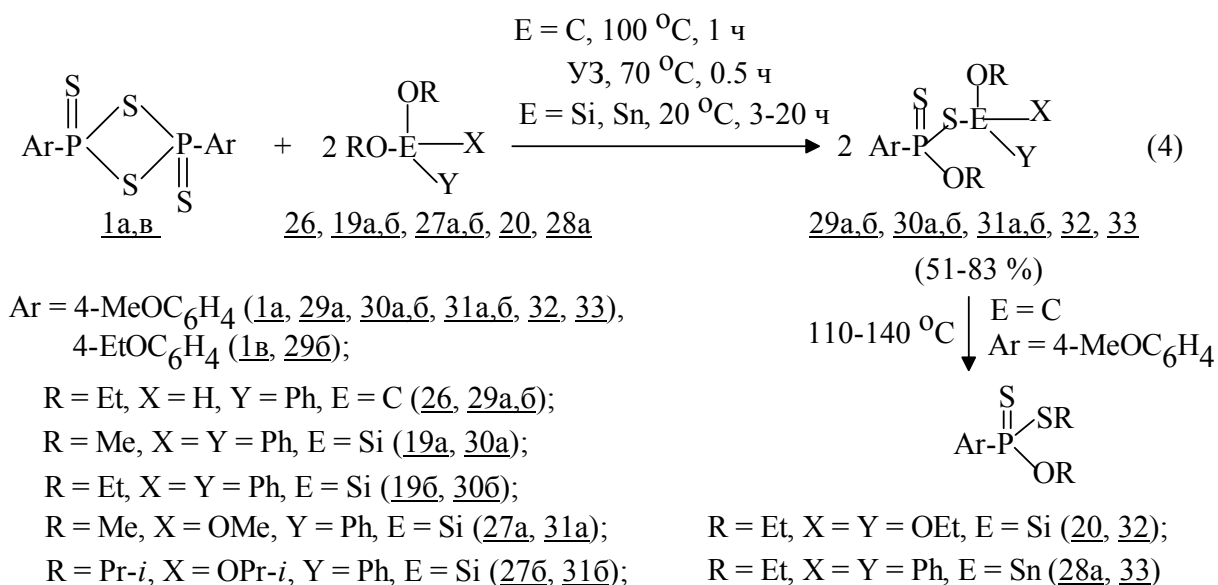
$R = \text{Cyclohexyl}$, $R' = \text{Me}$, $E = \text{Si}$ (3а, 18)

Показано, что реакционная способность алкоксисиланов, -германов, -станнанов и -плюмбанов при взаимодействии с реагентом Лоуссона повышается в ряду $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn} < \text{Pb}$. С увеличением длины и разветвленности алкоксильного заместителя у атома кремния в алкоксисиланах уменьшается их активность в реакции с 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидом 1в. Продукты “внедрения” мономерного фрагмента ZPS_2 по связи О-Е элементоорганических соединений синтезированы в реакциях 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с алкоксисиланами, -германами, -станнанами и -плюмбанами. Реакция 2 служит препаративным способом получения в мягких условиях новых О-алкил- или О-циклоалкилен-S-триорганисилил-, гермил- и станнил(арил)-дитиофосфонатов 14а-в, 18, 15, 16а-в и S-(О-алкил-4-алкоксифенилдитиофосфонатов) триорганисвинца 17а-г с высокими выходами (патенты №№ 2005723 и 2059644). Использование 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов, содержащих фрагменты Р-Аг и Р-SR, в реакции 2 открывает новый путь к синтезу ранее неизвестных соединений с фрагментами $\text{C}(\text{CO})\text{P}(\text{S})\text{SEC}_3$ (E = Si, Ge, Sn, Pb) и $\text{S}(\text{CO})\text{P}(\text{S})\text{S-Si}$.



Таким образом, в отличие от литературных данных удалось выяснить, что в реакции P_4S_{10} с тетраэтоксисиланом в мягких условиях первоначально получается S-силилдитиофосфат 23. При нагревании реакционной смеси до 70-80 °C на более поздних стадиях реакции образуется триэтилтетратиофосфат в качестве вторичного продукта в результате термических превращений S-силилдитиофосфата 23.

При замене P_4S_{10} на 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфиды в реакциях с силанами и станными, содержащими несколько связей O-Si или O-Sn, можно ожидать образования соединений с фрагментом P(S)S-E (E = Si, Sn). Сходным образом могут реагировать также и ацетали, которые можно представить в виде соединений углерода в качестве элемента главной подгруппы IV группы геминальнозамещенного строения общей формулы $(RO)_2EHR'$ (E = C, R' = Alk, Ar). Однако ранее А.А. Эль-Барбари (1984 г.) проводил взаимодействие реагента Лоуссона с ацетальными при 140 °С и выделил О,S-диалкиловые эфиры 4-метоксифенилдитиофосфоновой кислоты и О-алкил-4-метоксифенилтиофосфоно(S-алкил-4-метоксифенилтиофосфонато)сульфид. Можно предположить, что соединения являются вторичными, образующимися в результате превращения в жестких условиях первичных продуктов. В связи с этим интересно изучить структуру первичных и найти условия образования вторичных продуктов. С помощью метода ДТА определены оптимальные условия реакции 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов 1a,в с диэтилацеталем бензальдегида 26 (реакция 4). Реакция 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов 1a,в с ацеталем 26 в молярном соотношении 2:1 при 100 °С приводит к О-этил-S-(1-этоксibenзил)-4-алкоксифенилдитиофосфонату 29a,б с высокими выходами в виде ~1:1 смеси диастереомеров. Таким образом, реакция 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов 1a,в с ацеталем 26 при более низких температурах протекает с разрывом одной связи O-C и образованием первичных продуктов с фрагментом RO-P(S)SX (X = C(OR)HPh).



Методами ДТА и спектроскопии ЯМР ^{31}P получены данные о том, что О-этил-S-(1-этоксibenзил)-4-метоксифенилдитиофосфонат 29a при нагревании выше 110 °С превращается в О,S-диэтил-4-метоксифенилдитиофосфонат в качестве вторичного, термически более стабильного продукта. Таким образом, установлена структура первичных продуктов и найдены условия образования вторичных продуктов в реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с ацеталем 26.

Поскольку продукты реакций 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с ацетальными получаются в жестких условиях, проведен поиск инициаторов данных превращений. Найдено, что наиболее эффективным методом повышения реакционной спо-

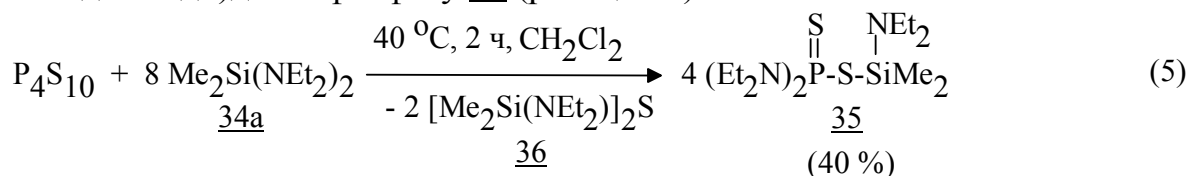
способности сульфидов фосфора в реакциях с соединениями элементов главных подгрупп с одинарными связями Х-Е является ультразвуковое облучение (УЗ). В данной работе ультразвуковое облучение применено в реакциях, которые в жестких условиях при механическом перемешивании протекают с большим трудом или практически не приводят к продуктам. Впервые установлено, что ультразвуковое облучение низкой частоты (22 кГц, мощность 130 Вт) смеси реагента Лоуссона 1a с ацеталем 26 приводит к снижению температуры (от 100 до 70 °С), сокращению времени (от 1 до 0.5 ч) и увеличению выхода 1-этоксibenзилдитиофосфоната 29a (до 83 %).

Методом ДТА определены оптимальные условия реакций 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов 1a,в с ди-, три- и тетраалкоксисиланами 19a,б, 27a,б и 20 и дифенил(диалкокси)станнанами 28 (реакция 4). В данных реакциях в мягких условиях получены О-алкил-S-дифенил(алкокси)силил-4-метоксифенилдитиофосфонаты 30a,б, О,О-диалкил(фенил)силил-4-метоксифенилдитиофосфонаты 31a,б, О-этил-S-триэтоксисилил-4-метоксифенилдитиофосфонат 32 и S-(О-этилдифенилстаннил)-О-этил-4-метоксифенилдитиофосфонат 33. Установлено, что в ряду диалкоксидных производных элементов главной подгруппы IV группы геминальнозамещенного строения реакционная способность возрастает от ацетала 26 к (диалкокси)дифенилсиланам 19a,б и диалкоксистаннанами 28 при взаимодействии с 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами.

Таким образом, реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с ацеталами, силанами и станнанами, содержащими несколько алкокси-групп, при более низких температурах останавливаются на стадии образования первичных продуктов "внедрения" мономерного фрагмента ArPS₂ по одной связи О-Е.

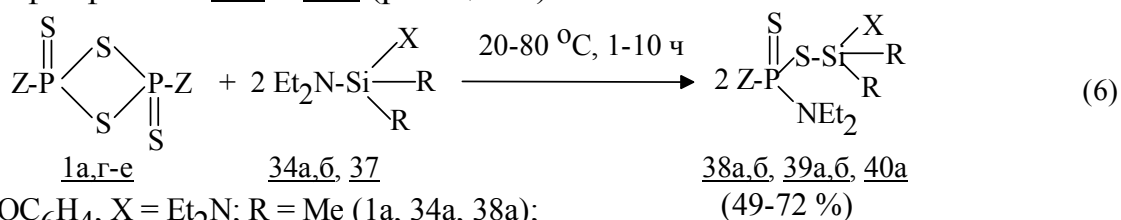
1.1.2. Реакции с amino- и диаминосиланами

К началу наших исследований химическое поведение производных кремния, содержащих несколько связей N-Si, в реакциях с P₄S₁₀ и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами оставалось неизвестным. В связи с наличием двух реакционноспособных связей N-Si в диаминосиланах, было интересно, выяснить, при каких условиях их реакции с сульфидами фосфора протекают с участием одной или двух связей N-Si. С этой целью применен метода ДТА. Найдено, что воздействие P₄S₁₀ на бис(диэтиламино)диметилсилан 34a в мягких условиях приводит к S-(диэтиламино)диметилсилил-бис(диэтилдамидо)дитиофосфату 35 (реакция 5).



Таким образом, реакция P₄S₁₀ с диаминосиланом 34a в мягких условиях протекает с участием одной из двух связей N-Si. Опираясь на полученные данные, представляет интерес сравнить реакционную способность аminosиланов, содержащих одну и две amino-группы у атома кремния, по отношению к сульфидам фосфора. Обнаружено повышение реакционной способности аminosиланов с ростом числа связей N-Si по отношению к реагенту Лоуссона. Реагент Лоуссона 1a вступает во взаимодействие

с бис(диэтиламино)диметилсиланом 34а и бис(диэтиламино)дифенилсиланом 34б при ~20 °С, давая S-(диэтиламино)диметил- и дифенилсилил(диэтиламино)-4-метоксифенилдитиофосфонаты 38а и 38б (реакция 6).



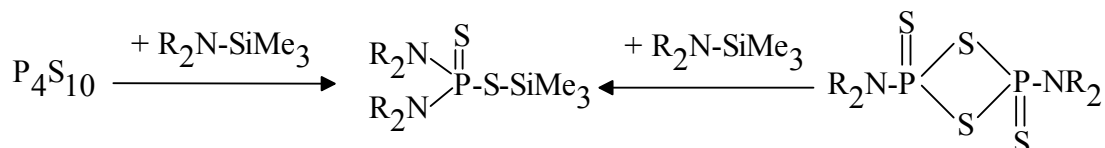
Z = 4-MeOC₆H₄, X = Et₂N; R = Me (1а, 34а, 38а);

Z = 4-MeOC₆H₄, X = Et₂N; R = Ph (1а, 34б, 38б); Z = S*Bu-i*, X = R = Me (1д, 37, 39б);

Z = SEt, X = R = Me (1г, 37, 39а);

Z = NEt₂, X = R = Me (1е, 37, 40а)

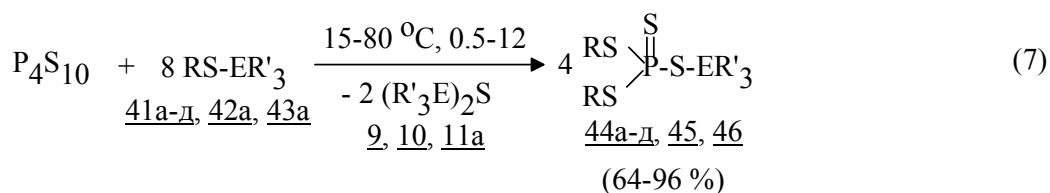
Введение алкилтио-группы к атому фосфора в 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидах 1г, д позволяет в реакции с триметил(диэтиламино)силаном 37 получать S-силилтритиофосфаты 39а, б со смешанными алкилтио- и амино-заместителями у атома фосфора (реакция 6). Синтезированные соединения можно рассматривать в качестве нового типа S-силиловых эфиров тиокислот четырехкоординированного фосфора с фрагментом S(N)P(S)S-Si. В подобную реакцию могут быть вовлечены также и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфиды, содержащие фрагмент P-NR₂. S-Триметилсилиловый эфир бис(диэтиламино)дитиофосфорной кислоты 40а образуется при взаимодействии триметил(диэтиламино)силана 37 с 2,4-бис(диэтиламино)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидом 1е при 60-70 °С в течение 6.5 ч (реакция 6). Таким образом, S-силилдиамидодитиофосфаты можно получать встречными синтезами, исходя из P₄S₁₀ и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов, содержащих фрагмент P-NR₂, в реакциях с аминосиланами.



Таким образом, реакции P₄S₁₀ и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с моноамино- и диаминосиланами приводят к продуктам “внедрения” фрагмента PS₂ тиофосфорилирующих агентов по связи N-Si. В изученных реакциях получены новые типы S-силиловых эфиров амидодитиофосфоновых и амидотритиофосфорных кислот.

1.1.3. Реакции с алкилтиопроизводными кремния, германия, олова и свинца и тиоацетальми

Учитывая вышеприведенные данные, целесообразно выяснить, способны ли алкилтиопроизводные элементов IV группы реагировать с сульфидами фосфора. В указанных реакциях можно ожидать получения новых типов ФСОС, среди которых могут быть выявлены вещества с полезными свойствами. Для решения поставленной задачи исследованы реакции P₄S₁₀ с триметил(алкилтио)силанами 41а-д, трифенил(*изо*-бутилтио)германом 42а и трибутил(этилтио)станнаном 43а (реакция 7).



R = Et, R' = Me, E = Si (41б, 44б, 9);

R = Bu, R' = Me, E = Si (41г, 44г, 9);

R = Pr, R' = Me, E = Si (41д, 44д, 9);

R = Bu-*i*, R' = Ph, E = Ge (42a, 45, 10);

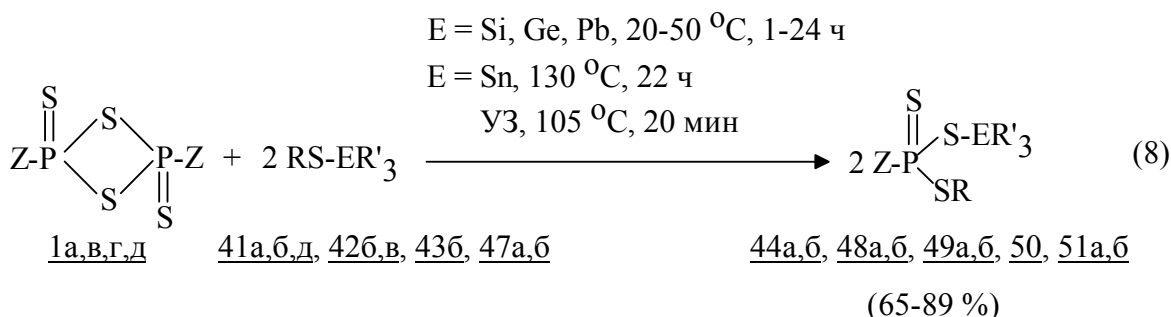
R = Bu-*i*, R' = Me, E = Si (41a, 44a, 9);

R = Et, R' = Bu, E = Sn (43a, 46, 11a)

R = Pr-*i*, R' = Me, E = Si (41в, 44в, 9);

Установлено, что с ростом длины и разветвленности тиаalkильного заместителя в алкилтиосиланах уменьшается их реакционная способность по отношению к P_4S_{10} . Алкилтиогерманы менее активны, чем алкилтиосиланы в реакциях с P_4S_{10} : $\text{RS-SiR}'_3 > \text{RS-GeR}'_3$. Реакции P_4S_{10} с алкилтиосиланами, -германами и -станнанами приводят к образованию новых диалкил(триметилсилил)тетратиофосфатов 44a-д, ди-*изо*-бутил(трифенилгермил)тетратиофосфату 45 и диэтил(трибутилстаннил)тетратиофосфату 46 с высокими выходами, что подтверждено авторским свидетельством (№ 1735300) и патентом (№ 2059645). Таким образом, продукты “внедрения” фрагмента PS_2 сульфида фосфора по связи S-E образуются в реакциях P_4S_{10} с алкилтиосиланами, -германами и -станнанами. Изученные реакции открывают удобный путь к получению новых типов силиловых и гермиловых производных диалкилтетратиофосфорных кислот, содержащих фрагменты $(\text{CS})_2\text{P}(\text{S})\text{S-Si}$ и $\text{S}_2\text{P}(\text{S})\text{S-Ge}$.

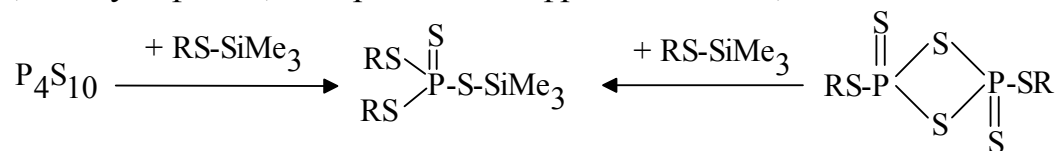
Исходя из полученных результатов, поставлена задача провести направленный синтез новых типов ФКОС путем замены P_4S_{10} на 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфиды 1a,в и 2,4-бис(алкилтио)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфиды 1г,д в реакциях с триорганил(алкилтио)силанами 41a,д, -германами 42б,в и 42a, -станнаном 43б и -плюмбанами 47a,б (реакция 8). Показано, что реакционная способность алкилтиосиланов, -германов и -станнанов в реакциях с 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфиды 1a,в понижается в ряду: $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$. В реакции 8 в выбранных условиях получают новые S-алкил-S'-триметилсилил-4-метоксифенилтритиофосфонаты 48a,б, S-алкил-S'-триметилгермил-4-метоксифенилтритиофосфонаты 49a,б, S-*изо*-бутил-S'-трибутилстаннил-4-метоксифенилтритиофосфонат 50 и S-(S'-алкил-4-алкоксифенилтритиофосфонаты) триэтил- и трифенилсвинца 51a,б с выходами 65-89 %.



$Z = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ (1a, 48a,б, 49a,б, 50, 51б), $4\text{-EtOC}_6\text{H}_4$ (51a);
 $R = \text{Pr}$, $R' = \text{Me}$, $E = \text{Si}$ (41д, 48a);
 $R = \text{Bu-}i$, $R' = \text{Me}$, $E = \text{Si}$ (41a, 48б);
 $R = \text{Et}$, $R' = \text{Me}$, $E = \text{Ge}$ (42в, 49a);
 $R = \text{Bu-}i$, $R' = \text{Me}$, $E = \text{Ge}$ (42б, 49б);
 $Z = \text{SEt}$, $R = \text{Et}$, $R' = \text{Me}$, $E = \text{Si}$ (1г, 41б, 44a);
 $Z = \text{SBu-}i$, $R = \text{Bu-}i$, $R' = \text{Me}$, $E = \text{Si}$ (1д, 41a, 44б);
 $R = \text{Bu-}i$, $R' = \text{Bu}$, $E = \text{Sn}$ (43б, 50);
 $R = \text{Bu-}i$, $R' = \text{Et}$, $E = \text{Pb}$ (47a, 51a);
 $R = \text{Pr}$, $R' = \text{Ph}$, $E = \text{Pb}$ (47б, 51б)

Способы получения S-триалкилсилиловых, гермиловых и станниловых производных тритиофосфоновых кислот 48a,б, 49a,б и 50 защищены патентами (№№ 2005723 и 2059644). Поскольку взаимодействие трибутил(*изо*-бутилтио)станнана 43б с реагентом Лоуссона 1a протекает в жестких условиях, в данной реакции использовано ультразвуковое облучение, что позволило получить в более мягких условиях S-трибутилстаннилтритиофосфонат 50 с выходом 90 %. Таким образом, новый тип S-силиловых, гермиловых, станниловых и плюмбиловых производных тритиофосфоновых кислот с фрагментом S(C)P(S)SE ($E = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) получен в реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с алкилтиосиланами, -германами, -станнами и -плюмбанами.

В развитие данных исследований найдено, что связь S-Si алкилтиосиланов 41a,б расщепляется под действием алкильных гомологов реагента Дэви 1г,д. В изученных реакциях в мягких условиях образуются диалкил(триметилсилил)тетратиофосфаты 44a,б (реакция 8), которые, как показано выше, были синтезированы при взаимодействии P_4S_{10} с алкилтиосиланами 41a,б (см. реакцию 7). Таким образом, удобные методы синтеза силилтетратиофосфатов базируются на реакциях P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов, содержащих фрагмент P-SR, с алкилтиосиланами.

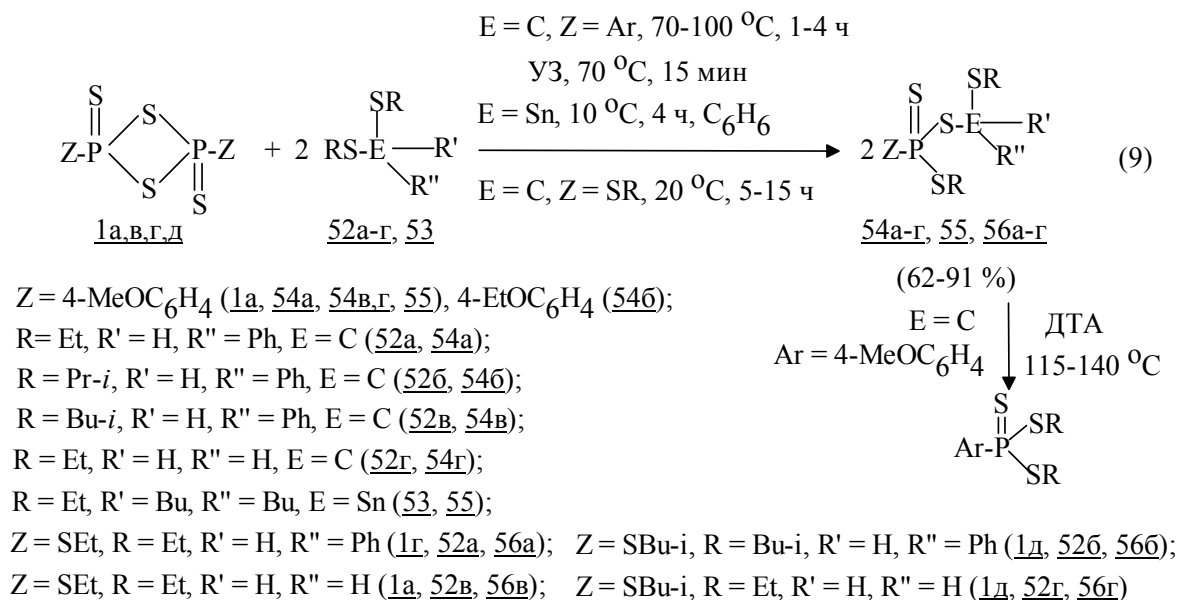


Исследованы физико-химические свойства неизвестных ранее S-элементосодержащих производных тритиофосфоновых кислот. Так, методом ДТА обнаружено, что S-станнилтритиофосфонаты 50 термически менее стабильны, чем S-станнилдитиофосфонаты 16б. Неэлектролитный и мономерный характер S-станнилтритиофосфоната 50 установлен методами кондуктометрии и криоскопии.

Обобщая полученные данные по химической активности алкилтио-, алкокси- и аминотетраэтилов в реакциях с P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами, можно построить следующий ряд реакционной способности: $\text{S-Si} > \text{O-Si} > \text{N-Si}$.

Таким образом, реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с моноалкилтиопроизводными кремния, германия, олова и свинца останавливаются на стадии образования монофосфорилированных соединений с фрагментом RS-P(S)SE. В то же время, глубина протекания реакций 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с производными элементов главной подгруппы IV группы, содержащими несколько связей S-E, оставалась невыясненной. Следует отметить, что ранее А.А. Эль-Барбари (1984 г.) установил, что в результате реакции тиоацеталей с реагентом Лоуссона при 140 °С образуются S,S'-диалкил-4-метоксифенилтритиофосфонаты, которые, на наш взгляд, яв-

ляются вторичными продуктами. В связи с этим, интересно исследовать структуру первичных продуктов в данных реакциях. Методом ДТА определены условия, при которых образуются первичные продукты. Найдено, что диалкилдитиоацетали бензальдегида 52a и 52в при 70-80 °С в течение 1-4 ч и ди-*изо*-пропилдитиоацеталь бензальдегида 52б при 90-100 °С в течение 1 ч превращают 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфиды 1a,в в S-алкил-S'-(1-алкилтиоалкил)-4-алкоксифенилтритиофосфонаты 54a-г (реакция 9).



Таким образом, в отличие от литературных данных найдено, что взаимодействие реагента Лоуссона с тиацетальными при более низких температурах протекает с участием одной из двух связей C-S и образованием первичных продуктов с фрагментом RS-P(S)S-X (X = C(SR)HR'). Применение ультразвукового облучения при взаимодействии реагента Лоуссона 1a с тиацеталем бензальдегида 52в позволяет синтезировать тритиофосфонат 54в в более мягких условиях.

Представляет интерес проследить более глубокое протекание реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов 1a,в с тиацетальными при повышенных температурах. Для решения данной задачи исследована термическая стабильность первичных S-алкил-S'-(1-алкилтиоалкил)-4-алкоксифенилтритиофосфонатов 54. Методами ДТА и спектроскопии ЯМР ³¹P показано, что тритиофосфонаты 54 при 140 °С и выше превращаются в S,S'-диалкил(арил)тритиофосфонаты в качестве вторичных, термически более стабильных продуктов.

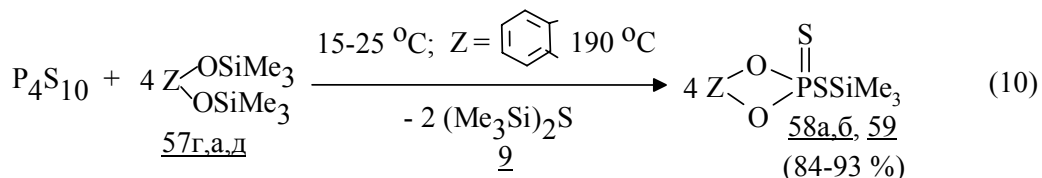
Для разработки новых методов синтеза ФСОС на основе 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов исследованы реакции алкильных гомологов реагента Дэви 1г,д с тиацетальными 52a,в,г (реакция 9). В указанной реакции при ~20 °С синтезированы S-алкил-S'-алкил-S''-(1-алкилтио)алкилтетратифосфаты 56a-г. Установлено, что дитиостаннаны обладают более высокой активностью по сравнению с тиацетальными в реакциях с 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами. S-Этил(дибутил)станнил-S'-этил-4-метоксифенилтритиофосфонат 55 образуется в реакции S,S'-(диэтилдитио)дибутилстаннана 53 с реагентом Лоуссона 1a при 10 °С в среде бензола (реакция 9). Таким образом, в результате исследования реакций 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов, со-

державших фрагменты P-Ar и P-SR, с тиацетальми 52 и дитиостаннаном 53 получены новые типы ФСОС с фрагментами C(CS)P(S)SE(SC) (E = C, Sn) и (CS)₂P(S)SC(SC).

Подводя итог исследования реакций P₄S₁₀ и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с алкокси-, амино- и алкилтиосиланами, -германами, -станнанами и -плюмбанами, ацетальми и тиацетальми, следует подчеркнуть, что изученные реакции приводят к новым продуктам “внедрения” фрагмента PS₂ тиофосфорилирующих агентов по связям X-E, в том числе к ранее неизвестным типам силиловых, гермиловых, станниловых и плюмбиловых производных тиокислот четырехкоординированного фосфора.

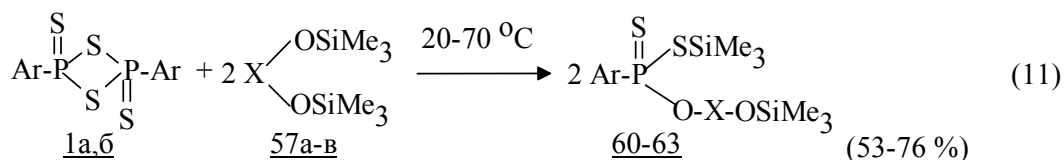
I.1.4. Реакции с дисилиловыми производными диолов, функциональнозамещенных карбоновых кислот и дистаннилсульфидами

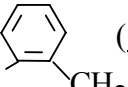
В рассмотренных выше реакциях было исследовано химическое поведение моносилиловых производных спиртов, аминов и тиолов по отношению к P₄S₁₀ и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидам. При введении в реакции с сульфидами фосфора дисилиловых производных бифункциональнозамещенных органических соединений вицинально-, терминально- и геминальнозамещенного строения можно ожидать получения гетероциклических ФСОС. Среди диэлементосодержащих соединений можно отметить дисилиловые производные диолов 57а-д. С целью разработки новых подходов к синтезу фосфацикланов изучена реакция P₄S₁₀ с бис(триметилсилокси)алкиленами 57г,а и 1,2-бис(триметилсилокси)фениленом 57д (реакция 10). Данная реакция представляет собой новый метод синтеза известных S-триметилсилиловых эфиров О,О-алкилендитиофосфорных кислот 58а,б и S-силил-О,О-(1,2-фенилен)дитиофосфата 59 с высокими выходами (авторское свидетельство № 1735300).




Z = CH₂CH₂CH₂ (57г, 58а), MeCHCHMe (57а, 58б),  (57д, 59)

Таким образом, реакция P₄S₁₀ с дисилиловыми производными диолов в выбранных условиях не останавливается на стадии первичных S-силиловых эфиров открытоцепных дитиофосфорных кислот и протекают более глубоко до вторичных циклических продуктов. Между тем, образования полупродуктов ациклического строения с фрагментом P(S)S-Si можно ожидать при исследовании “модельной” реакции менее реакционноспособных 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов 1а,б с дисилиловыми производными диолов 57а-в (реакция 11). Действительно найдено, что первичные [О-(триметилсилокси)алкил- или аралкил]-(S-триметилсилил)арилдитиофосфонаты 60-63 образуются с хорошими выходами в реакции 11 в относительно мягких условиях.

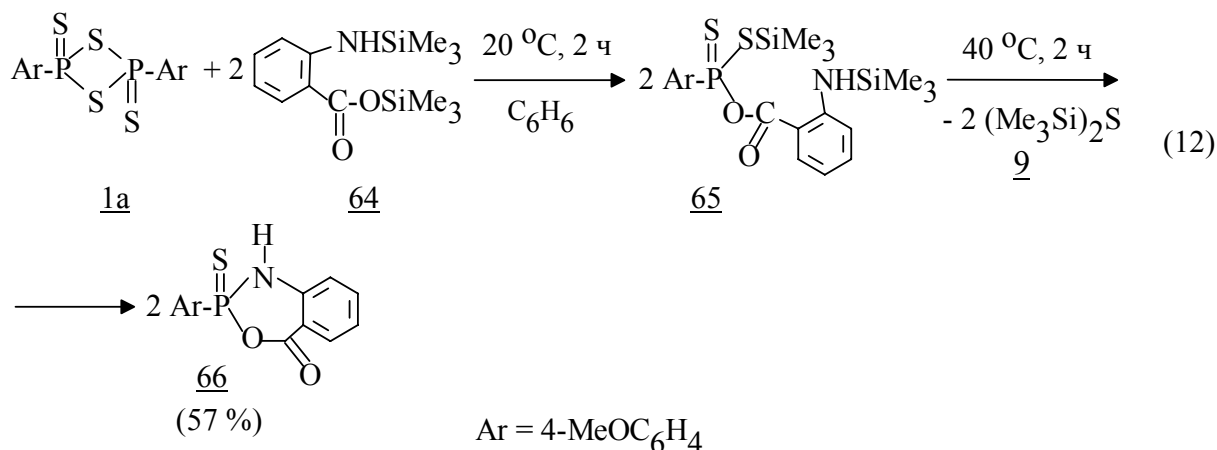


X = Me-CH-CH-Me (57a, 60, 61);  (57b, 62), CH₂CMe₂CH₂ (57b, 63)

Ar = 4-MeOC₆H₄ (1a, 60, 62, 63), HO- (1b, 61);

Дисилилдитиофосфонаты 60 и 61 образуются в виде смеси диастереомеров (*D,L*- и *мезо*-формы). Реакция с дисилилированным салициловым спиртом 57b протекает с расщеплением наиболее активной связи O-Si (фрагмент CH₂O-Si). Подчеркнем, что в реакциях сульфидов фосфора с дисилиловыми производными диолов получают ФСОС циклического или открытоцепного строения.

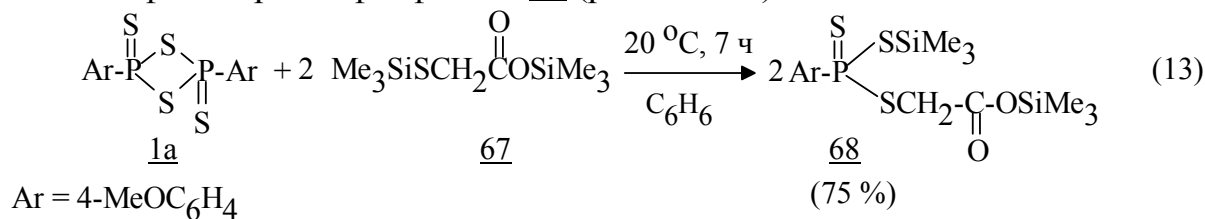
Таким образом, реакция 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с дисилиловыми производными диолов протекает с расщеплением одной из двух связей O-Si. В связи с этим, интересно выяснить, какие дисилиловые производные бифункциональнозамещенных органических соединений способны реагировать с 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами с участием обеих триметилсилильных групп с образованием фосфацикланов. Для решения поставленной задачи был выбран дисилиловый эфир антраниловой кислоты, который содержит разные по характеру связи O-Si и N-Si (реакция 12).



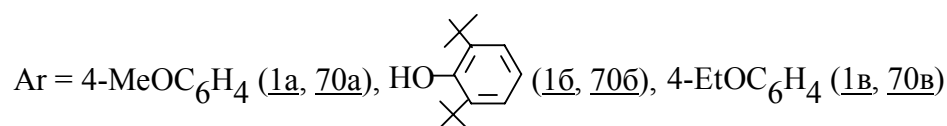
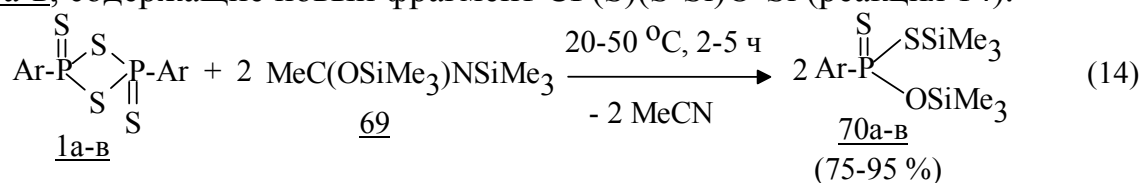
Установлено, что в реакции дисилилового эфира 2-аминобензойной кислоты 64 с реагентом Лоуссона 1a в мягких условиях на первой стадии происходит разрыв связи O-Si и образование первичного S-триметилсилил-O-(2-триметилсилиламинобензоил)-4-метоксифенилдитиофосфоната 65, который при небольшом нагревании выделяет дисилилсульфид 9 и превращается во вторичный кристаллический 2-(4-метоксифенил)-2-тиоксо-1,3,2-бензоксазафосфорин-4-он 66 (реакция 12).

Исходя из полученных результатов, представляет интерес изучить химическое поведение дисилилового эфира тиогликолевой кислоты 67, содержащего реакционно-способные связи O-Si и S-Si, при взаимодействии с реагентом Лоуссона 1a. Найдено, что данная реакция в мягких условиях протекает с разрывом наиболее активной связи

S-Si с образованием перичного S-триметилсилил-S'-(О-триметилсилил)карбоксиметил-4-метоксифенилтритиофосфоната 68 (реакция 13).



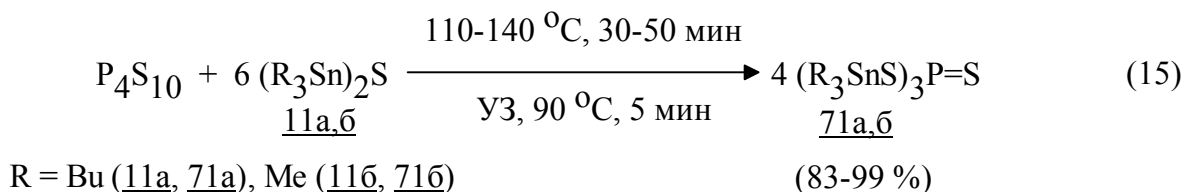
Среди силилирующих агентов широкое применение получил дисилилированный ацетамид, имеющий разные по природе связи O-Si и N-Si. Можно ожидать, что реакции дисилилированного ацетамида с сульфидами фосфора приведут к новым типам силиловых эфиров тиокислот четырехкоординированного фосфора. Действительно, в реакции дисилилацетамида 69 с 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами 1a-в в мягких условиях выделяются неизвестные ранее O,S-дисилилдитиофосфонаты 70a-в, содержащие новый фрагмент CP(S)(S-Si)O-Si (реакция 14).



O,S-Дисилилдитиофосфонаты 70a-в являются вторичными продуктами. Первичные продукты содержат фрагмент P(S)S-Si и представляют собой аддукты 1:1 мономерных фрагментов ArPS₂ 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов 1a-в с дисилилацетамидом 69. Термическая стабильность первичных аддуктов невелика и при нагревании до 50 °C они выделяют ацетонитрил и превращаются в более устойчивые O,S-дисилилдитиофосфонаты 70a-в.

Таким образом, глубина протекания реакций P₄S₁₀ и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с дисилиловыми производными диолов, функциональнозамещенных карбоновых кислот и амидов карбоновых кислот контролируется характером связей O-Si, N-Si и S-Si и их сочетанием в исходных силилирующих агентах, стабильностью первичных продуктов с фрагментом P(S)SSi открытоцепного строения и выбранными условиями.

Для получения соединений с фрагментом PS₂E в качестве исходных диэлементо-содержащих соединений использованы дистаннилсульфиды в реакции с P₄S₁₀. Условия проведения реакции установлены методом ДТА. На реакции P₄S₁₀ с бис(трибутилстаннил)сульфидами 11a,б при 110-140 °C основан метод синтеза новых трис(триалкил-станнил)тетратиофосфатов 71a,б с фрагментом (SnS)₃P(S) (реакция 15).

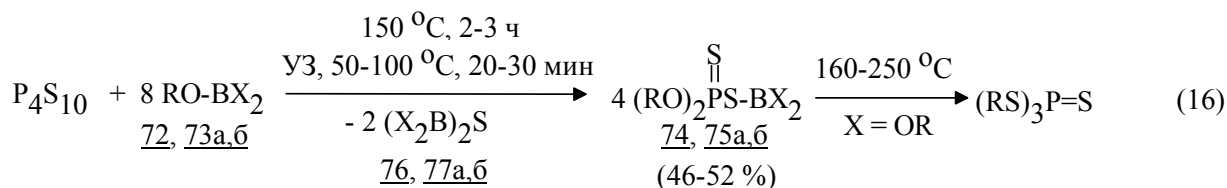


Показано, что дистаннилсульфиды с триадой элементов Sn-S-Sn в реакции с P_4S_{10} обладают более низкой реакционной способностью, чем алкилтиосиланы, содержащие одну связь S-Sn. С ростом длины алкильного заместителя у атома олова реакционная способность дистаннилсульфидов уменьшается в реакции с P_4S_{10} . Применение ультразвукового облучения позволяет снизить температуру и повысить выходы продуктов 71.

Завершая рассмотрение реакций P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с дилиловыми и дистанниловыми производными бифункциональнозамещенных органических и элементоорганических соединений отметим, что в изученных реакциях получают новые типы дилиловых и тристанниловых производных тиокислот четырехкоординированного фосфора.

1.2. Реакции тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с алкилборатами. Встречные синтезы

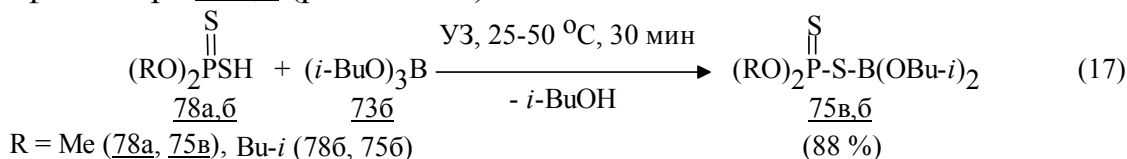
Для решения проблемы синтеза новых ФСОС следует изучить применимость реакций “внедрения” в ряду производных элементов III группы с одинарными связями X-E. Среди указанных соединений наиболее доступными являются эфиры кислот бора. Ранее была изучена реакция P_4S_{10} с триалкилборатами в молярном соотношении 1:1 при 170-260 °C (В.К. Кусков, 1964 г.; В.С. Благовещенский с сотр., 1969 г.). В жестких условиях данная реакция приводит к образованию триалкилтетратиофосфатов. Можно предположить, что триалкилтетратиофосфаты являются вторичными продуктами, которые образуются в результате термических превращений первичных продуктов. Для проверки сделанного предположения исследована реакция P_4S_{10} с О-изо-бутилдифенилбором 72 и триалкилборатами 73a,б (реакция 16). Методом ДТА найдены условия образования первичных продуктов в реакции 16. Установлено, что при проведении данной реакции при 150 °C образуются S-(О,О-ди-изо-бутилдитиофосфато)дифенилбор 74 и (О,О-диалкилдитиофосфато)-О,О-диалкилбораты 75a,б в качестве первичных продуктов. Показано, что S-дитиофосфаты бора 75 при дальнейшем нагревании до 250 °C претерпевают О,S-обменные превращения с образованием триалкилтетратиофосфатов. Таким образом, в отличие от литературных данных найдено, что реакция P_4S_{10} с триалкилборатами при более низких температурах останавливается на стадии первичного продукта с фрагментом P(S)SB. Обнаружена низкая реакционная способность алкилборатов по отношению к P_4S_{10} . Для того, чтобы получить продукты в более мягких условиях, в изученных реакциях было использовано ультразвуковое облучение.



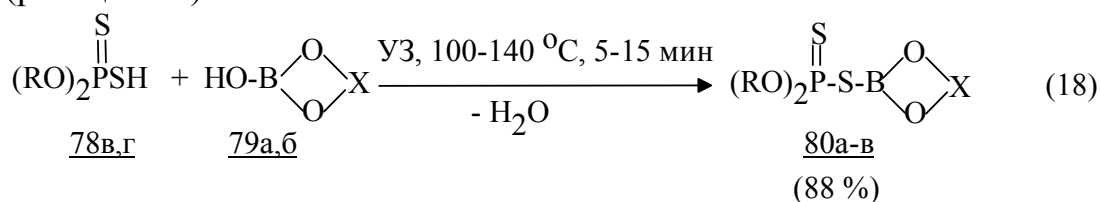
R = Bu-i, X = Ph (72, 74, 76); R = Pr-i, X = OPr-i (73a, 75a, 77a); R = Bu-i, X = OBu-i (73б, 75б, 77б)

Структура S-дитиофосфатов бора подтверждена встречным синтезом. Найдено, что под воздействием ультразвукового облучения в реакции О,О-диалкилдитиофос-

форных кислот 78а,б с три-*изо*-бутилборатом 73б в мягких условиях получают S-дитиофосфаты бора 75б,в (реакция 17).

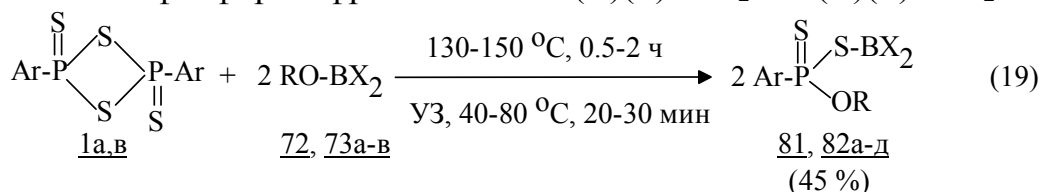


В качестве борилирующих агентов использованы 2-гидрокси-1,3,2-диоксабороланы и -боринаны. В результате облучения ультразвуком смесей О,О-диалкилдитиофосфорных кислот 78в,г с 1,3,2-диоксабороланом 79а и 2-гидрокси-1,3,2-диоксаборинаном 11б синтезированы 2-(О,О-диэтилдитиофосфато)-4,5-диметил-2-тиоло-1,3,2-диоксаборолан 80а и 2-(О,О-диалкилдитиофосфато)-2-тиоло-1,3,2-диоксаборинаны 80б,в (реакция 18).



R = Et (78в, 80а,б), Pr-*i* (78г, 80в); X = MeCHCHMe (79а, 80а), CH₂CH₂CH₂ (79б, 80б,в)

Исходя из полученных результатов, поставлена цель, разработать новый метод синтеза борсодержащих ФСОС посредством замены Р₄С₁₀ на 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфиды в реакциях с алкилборатами. Впервые установлено, что при взаимодействии 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов 1а,в с О-*изо*-бутилдифенилбором 72 и триалкилборатами 73а-в при 150 °С в течение 2-7 ч получают S-(О-*изо*-бутил-4-метоксифенилдитиофосфонато)дифенилбор 81 и S-(О-алкил(арил)дитиофосфонато)-О,О-диалкилбораты 82а-д, образование которых происходит в более мягких условиях в присутствии ультразвукового облучения (реакция 19). S-Дитиофосфонаты бора 81 и 82а-д можно отнести к новым типам борсодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора с фрагментами О(С)(S)SBC₂ и О(С)(S)SBO₂.



Ar = 4-MeOC₆H₄ (1а, 81, 82а-в), 4-EtOC₆H₄ (1в, 82д,г); R = Bu-*i*, X = Ph (72, 81);

R = Pr-*i*, X = OPr-*i* (73а, 82а,д); R = Bu-*i*, X = OBu-*i* (73б, 82б,г); R = Bu-*t*, X = OBu-*t* (73в, 82в)

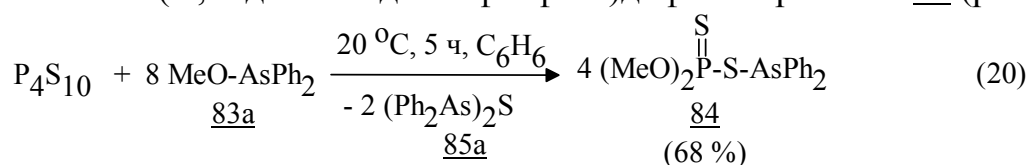
Методами спектроскопии ЯМР ¹¹B и ³¹P показано, что атом бора в S-дитиофосфатах и S-дитиофосфонатах бора является трехкоординированным (δ_B 17-22 м.д.), а дитиофосфатные и дитиофосфонатные лиганды монодентатны. Мономерный и неэлектролитный характер указанных соединений определены методами криоскопии и кондуктометрии. Таким образом, можно сделать заключение о применимости реакций “внедрения” сульфидов фосфора в ряду производных кислот бора.

1.3. Реакции тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с производными элементов главной подгруппы V группы со связями X-E (X = O, N, S)

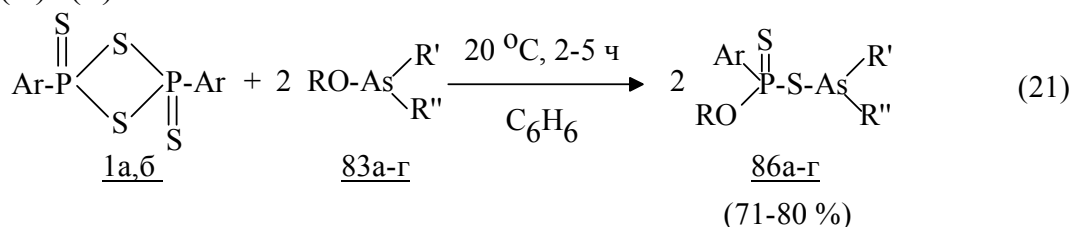
На основании представленного материала, необходимо выяснить, могут ли реакции “внедрения” сульфидов фосфора реализоваться в ряду производных элементов V группы, среди которых эфиры кислот мышьяка в реакции с P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами до наших работ не вводились.

1.3.1. Реакции с эфирами кислот мышьяка

Впервые найдено, что P_4S_{10} реагирует с О-метилдифениларсинитом 83a при $\sim 20^\circ C$ с образованием S-(О,О-диметилдитиофосфато)дифениларсинита 84 (реакция 20).



Учитывая полученные результаты, разработан препаративный метод синтеза термически стабильных S-(О-алкил- или О-фенил-арил-дитиофосфато)диорганиларсинитов 86a-г с высокими выходами (патент № 2124520) на основе исследования реакций 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов 1a,б с эфирами диорганиларсинитов 83a-г в мягких условиях (реакция 21). Реакция 21 позволяет получать новый тип мышьяксодержащих производных дитиофосфоновых кислот с фрагментом O(C)P(S)S-As.

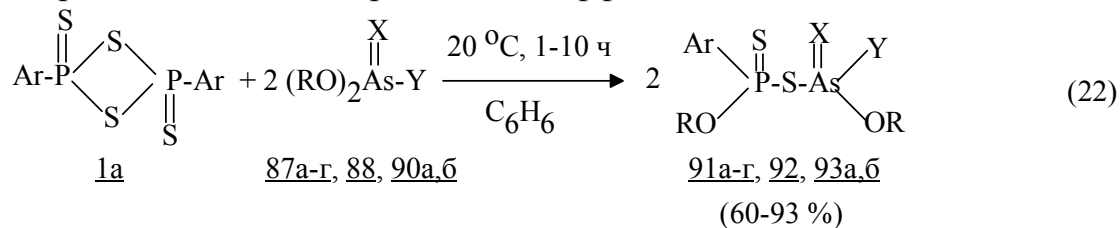


Ar = 4-MeOC₆H₄ (1a, 86a-в), HO-C₆H₃(Me)₂ (1б, 86г); R = Me, R' = Ph, R'' = Ph (83a, 86a);

R = Et, R' = Et, R'' = Ph (83б, 86б); R = Ph, R' = Et, R'' = Et (83в, 86в); R = Bu-*i*, R' = Et, R'' = Et (83г, 86г)

Показано, что связь О-As эфиров кислот мышьяка обладает высокой химической активностью по отношению к сульфидам фосфора. Поэтому нельзя исключить более глубокого протекания реакций сульфидов фосфора с эфирами кислот мышьяка, содержащими несколько связей О-As, при повышении температуры с образованием ди- или трифосфорилированных продуктов. В связи с этим поставлена задача, найти условия, при которых образуются и не претерпевают дальнейших превращений первичные монофосфорилированные продукты. Оптимальные условия реакций высокореакционноспособных эфиров арсоновых, арсоновых и мышьяковистых кислот, содержащих две и три связи О-As, с 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами определены методом ДТА. Найдено, что S-(О-алкил-4-метоксифенилдитиофосфато)-О-алкил(арил)-арсониты 91a-г и -фениларсонат 92 и S-(дитиофосфато)диалкиларсениты 93a,б по-

лучаются с хорошими выходами взаимодействием эфиров кислот мышьяка 87а-г, 88 и 90а,б с реагентом Лоуссона при ~20 °С (реакция 22). В случае триметиларсенита 90а реакция сопровождается экзотермическим эффектом.



R = Me, Y = Ph, X = НЭП (87а, 91а);

R = Bu, Y = Ph, X = O (88, 92);

R = Et, Y = Ph, X = НЭП (87б, 91б);

R = Me, Y = OMe, X = НЭП (90а, 93а);

R = Me, Y = 4-NO₂C₆H₄, X = НЭП (87в, 91в);

R = Pr-*i*, Y = OPr-*i*, X = НЭП (90б, 93б);

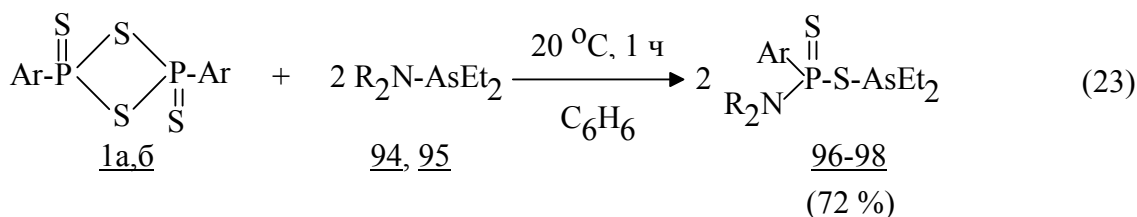
R = Me, Y = 2-NO₂C₆H₄, X = НЭП (87г, 91г);

Ar = 4-MeOC₆H₄

Установлено, что реакционная способность эфиров кислот трехвалентного мышьяка уменьшается в ряду (MeO)₃As > (MeO)₂AsPh > MeOAsPh₂ при взаимодействии с реагентом Лоуссона 1а. В реакции 22 получены новые типы дитиофосфоновых производных трехвалентного и пятивалентного мышьяка с фрагментами O(C)P(S)S-AsO₂ и O(C)P(S)S-As(C)O. S-(Дитиофосфонато)арил(алкокси)арсониты 91а-г и –фениларсонат 92 образуются в виде ~1:1 смеси диастереомеров. Методом кондуктометрии найдено, что S-дитиофосфоновые производные мышьяка являются неэлектролитами. Таким образом, реакции эфиров кислот мышьяка, содержащих несколько связей O-As, с 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами в мягких условиях завершаются образованием продуктов “внедрения” фрагмента PS₂ тиофосфорилирующих агентов по связи O-As.

1.3.2. Реакции с амидами кислот трехвалентного мышьяка

Химическое поведение амидопроизводных арсинистых кислот в реакциях с сульфидами фосфора ранее не исследовалось. Можно полагать, что в указанных реакциях будут получаться новые мышьяксодержащие производные тиокислот четырехкоординированного фосфора. Действительно, найдено, что 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфиды 1а,б при действии диалкиламино(диэтил)арсинов 94 и 95 превращаются в S-[арил(диалкиламидо)дитиофосфонато)]диэтиларсиниты 96-98 с экзотермическим эффектом (реакция 23). При взаимодействии с реагентом Лоуссона аминоарсины проявили более высокую реакционную способность по сравнению с аминотриэтилфосфинами.

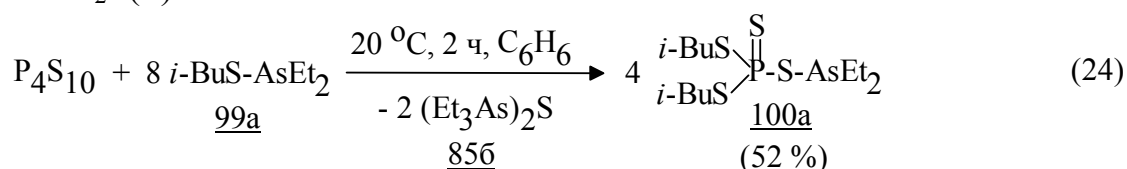


Ar = 4-MeOC₆H₄ (1а, 96), HO-C₆H₂(Me)₃ (1б, 97, 98); R = Et (94, 96, 97), Bu-*i* (95, 98)

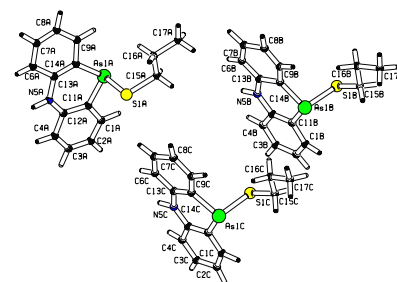
Таким образом, 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфиды реагируют с амидами кислот трехвалентного мышьяка с образованием продуктов ‘внедрения’ мономерного фрагмента ArPS_2 по связи N-As.

1.3.3. Реакции с эфирами тиокислот трехвалентных фосфора и мышьяка

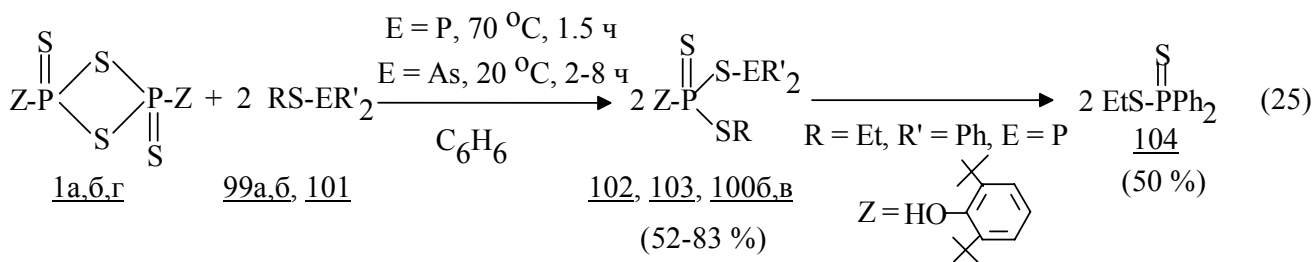
Для получения новых типов ФСОС, содержащих атомы мышьяка, использована реакция P_4S_{10} с эфирами тиокислот трехвалентного мышьяка. Реакция P_4S_{10} с *S*-изо-бутилдиэтилтиоарсинитом 99, сопровождающаяся выделением бис(диэтиларсин)сульфида 85б, является методом синтеза нового (ди-изо-бутилтетратиофосфато)диэтиларсинита 100а в мягких условиях (реакция 24). Приоритет разработанного способа получения тетратиофосфата мышьяка 100а подтвержден патентом (№ 2132333). (Тетратиофосфато)диэтиларсинит 100а можно рассматривать в качестве нового типа мышьяксодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора с фрагментом $\text{S}_2\text{P}(\text{S})\text{S}-\text{As}$.



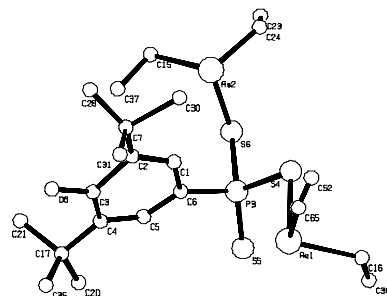
Среди эфиров тиокислот трехвалентного мышьяка особый интерес представляют фенарсазиновые производные, обладающие физиологической активностью, на основе которых можно получать ФСОС с практически полезными свойствами. В связи с этим, 10-пропилтио-5,10-дигидрофенарсазин 99б, содержащий реакционноспособную связь S-As, был получен в реакции 10-хлор-5,10-дигидрофенарсазина с пропилмеркаптаном в присутствии триэтиламина. Молекулярная и кристаллическая структура 10-пропилтио-5,10-дигидрофенарсазина 99б установлена методом РСА (здесь и далее приводятся данные РСА, проведенного сотрудниками ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН д.х.н. И.А. Литвиновым, к.ф.-м.н. А.Т. Губайдуллиным и к.х.н. Д.Б. Криволаповым).



Реакции эфиров тиокислот трехвалентных фосфора и мышьяка, содержащих связи S-P и S-As, с 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами ранее не исследовались. Метод синтеза S-(S'-этил-S''-изо-бутилтетратиофосфато)диэтиларсинита 100б и 10-(S-этил-S'-пропил-S''-тетратиофосфато)-5,10-дигидрофенарсазина 100в заключается в реакции этильного гомолога реагента Дэви 1г с тиоарсинитом 99а и 10-пропилтио-5,10-дигидрофенарсазином 99б в мягких условиях (реакция 25).



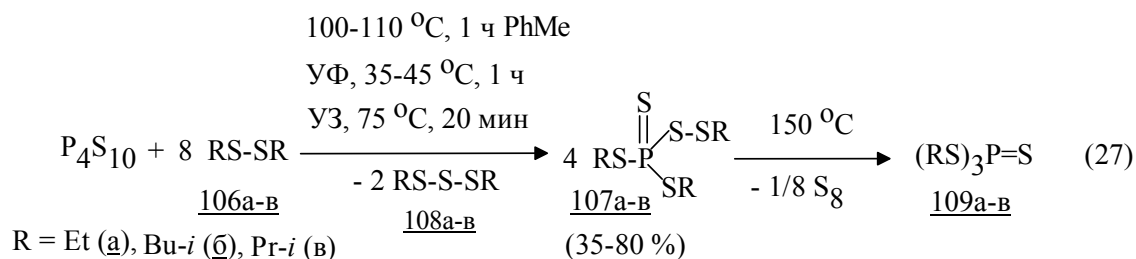
Диарсинотритиофосфонаты 105a,б можно рассматривать в качестве первых примеров нового типа мышьяксодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора с фрагментом CP(S)(S-As)₂. Структура бис(диэтиларсино)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилтритиофосфоната 105б изучена методом РСА. В соединении 105б найдено монодентатное поведение тритиофосфонового лиганда; атомы мышьяка связаны с только с одним атомом серы, димерные ассоциаты отсутствуют.



Таким образом, основной закономерностью реакций сульфидов фосфора с эфирами и амидами кислот и тиокислот фосфора и мышьяка является образование продуктов “внедрения” фрагмента PS₂ тиофосфорилирующих агентов по связям O-As, N-As, S-P и S-As.

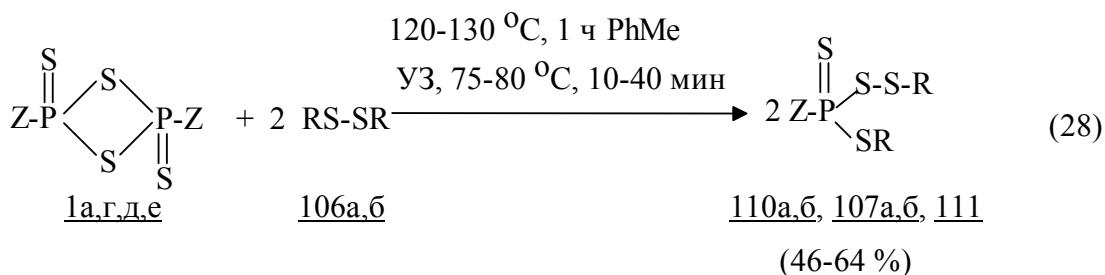
1.4. Реакции тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с диалкилдисульфидами и сульфенамидами

Дальнейшее развитие исследований в области синтеза ФСОС с фрагментом P(S)SE связано с вовлечением в реакции с сульфидами фосфора соединений элементов главной подгруппы VI группы. В ряду тиопроизводных элементов VI группы диалкилдисульфиды со связью S-S в реакцию с P₄S₁₀ ранее не вводились. Условия протекания данной реакции установлены методом ДТА. Показано, что диалкилдисульфиды 106a-в при нагревании с P₄S₁₀ до 100-110 °С превращаются в известные S,S'-диалкил-S'',S''-алкилтетратиолотионофосфаты 107a-в (реакция 27).



Диалкилдисульфиды могут реагировать с P₄S₁₀ в более мягких условиях под действием ультрафиолетового и ультразвукового облучений или в присутствии пероксидов бензоила или лаурила с образованием пентатиофосфатов 107. Реакция 27 открывает простой путь к практически важным пентатиофосфатам, предложенным ранее в качестве антиоксидантных присадок к смазочным маслам. Триалкилпентатиофосфаты 107a-в при нагревании превращаются триалкилтетратиофосфаты 109a-в. Таким образом, глубину протекания реакций P₄S₁₀ с диалкилдисульфидами можно контролировать, варьируя температуру.

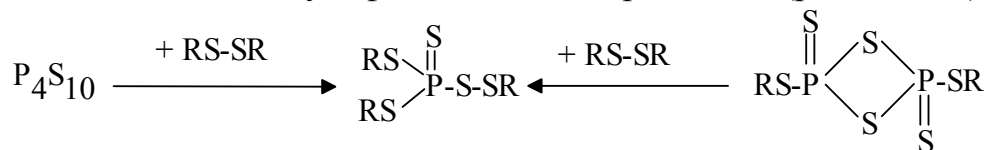
Соединения с фрагментом P(S)S-SR можно синтезировать в реакциях с диалкилдисульфидами при замене P₄S₁₀ на 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфиды. Действием реагента Лоуссона 1a на диалкилдисульфиды 106a,б при кипячении в толуоле получают S,S'-алкил-S'-алкил-4-метоксифенилтритиолотионофосфонаты 110a,б (реакция 28).



Z = 4-MeOC₆H₄ (1a, 110a), SEt (1г, 107a), SBu-*i* (1д, 107б), NEt₂ (1е, 111);

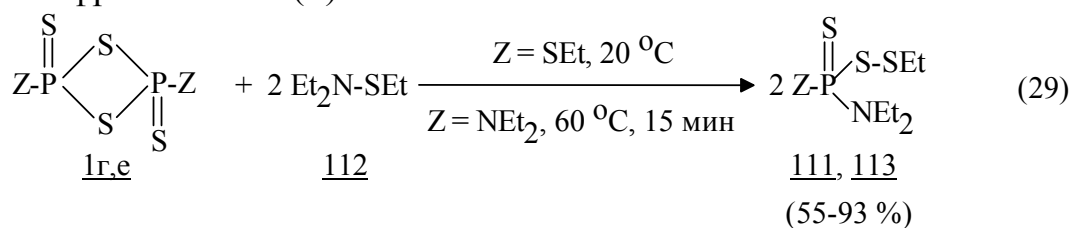
R = Et (106a, 110a, 107a, 111), Bu-*i* (106б, 110б, 107б)

Представляет интерес встречный синтез S,S'-диалкил-S'',S''-алкилтетратиолотионофосфатов 107a, б на основе реакции 2,4-бис(алкилтио)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов 1г, д с диалкилдисульфидами 106a, б при 100 °C (реакция 28).



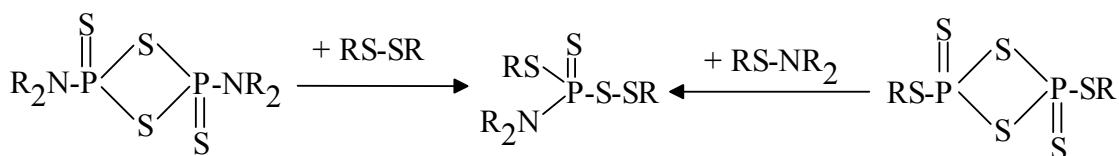
Температуру реакций 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с диалкилдисульфидами удастся снизить до 75-80 °C путем использования ультразвукового облучения. Более того соединения с фрагментом P(S)S-SR можно получать на основе 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с фрагментами P-NR₂ в реакции с диалкилдисульфидами. Так, 2,4-бис(диэтиламино)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфид 1е с диэтилдисульфидом 106a при 75 °C образует S-этил-S',S'-этил(диэтиламино)тритиолотионофосфат 111 (реакция 28). Можно полагать, что амидотетратиофосфат 111 относится к новому типу эфиров тиокислот четырехкоординированного фосфора с фрагментом NP(S)(SC)SSC.

Тиофосфорилирование амидов алкилсульфеновых кислот, имеющих реакционноспособную связь N-S, сульфидами фосфора является удобным методом синтеза соединений с фрагментом P(S)S-SR.



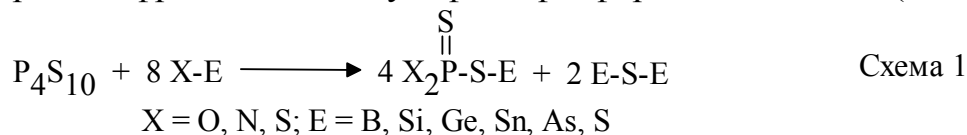
Z = SEt (1г, 111), NEt₂ (1е, 113)

Найдено, что 2,4-бис(этилтио)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфид 1г, реагируя с S-этилсульфендиэтиламидом 112 при ~20 °C, дает S-этил-S',S'-этил(диэтиламино)тритиолотионофосфат 111 (реакция 29, табл. 81), получение которого было описано выше при обработке диэтилдисульфида 106a 2,4-бис(диэтиламино)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидом 1е (см. реакцию 28). Таким образом, эфиры смешанных амидотетратиофосфорных кислот, содержащих фрагмент N-P(S)S-SR, можно получать двумя методами.

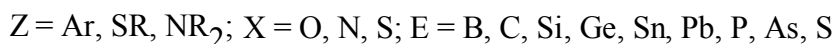
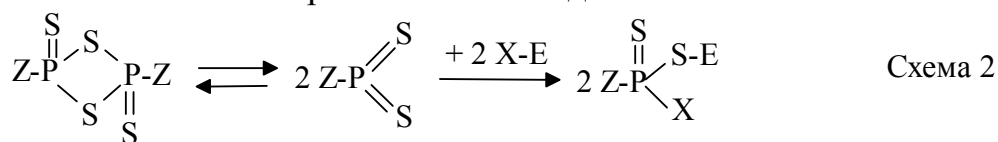


На реакции 2,4-бис(диэтиламино)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфида 1e с сульфенамидом 112 при 60 °С основан способ получения S,S-этилбис(диэтиламино)-дитиолотионофосфата 113 (реакция 29). Таким образом, реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с диалкилдисульфидами и сульфенамидами завершаются образованием продуктов “внедрения” мономерных фрагментов ZPS_2 по связям S-S и N-S. В изученных реакциях получены разнообразные эфиры тиокислот четырехкоординированного фосфора с фрагментом $\text{P}(\text{S})\text{S-SR}$.

Обобщая полученные результаты, подчеркнем, что реакции P_4S_{10} с производными элементов главных подгрупп III, IV, V и VI групп приводят к первичным продуктам “внедрения” фрагмента PS_2 сульфида фосфора по связи X-E (общая схема 1).



Реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с производными элементов главных подгрупп можно представить в виде общей схемы 2. Образующиеся в указанных реакциях S-элементосодержащие производные тиокислот четырехкоординированного фосфора с фрагментом $\text{Z}(\text{X})\text{PS}_2\text{E}$ можно рассматривать в качестве продуктов “внедрения” мономерных фрагментов ZPS_2 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов по связям X-E элементоорганических соединений.



Изученные реакции либо останавливаются на стадии образования первичных продуктов, если термическая стабильность данных веществ в выбранных условиях достаточно высока, либо протекают более глубоко с превращением первичных продуктов во вторичные, термически более устойчивые продукты, в том числе циклического строения.

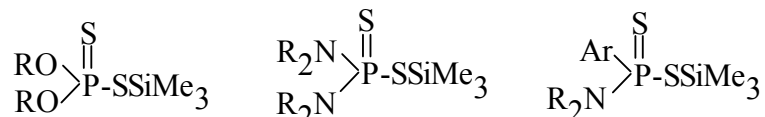
Разработанные новые методы синтеза S-элементосодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора с фрагментом PS_2E предоставили возможность исследовать их химические свойства.

II. СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ТИОКИСЛОТ ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА С ФРАГМЕНТОМ PS_2E ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{As}, \text{S}$)

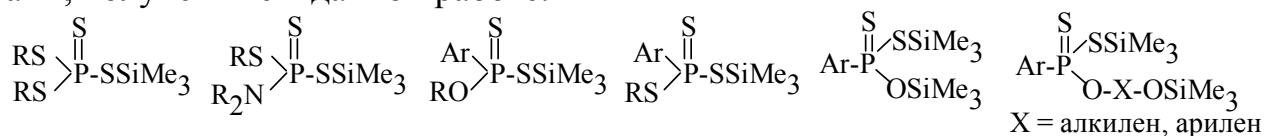
II.1. S-Силиловые эфиры тиокислот четырехкоординированного фосфора в синтезе фосфорсероорганических соединений

В ряду производных тиокислот четырехкоординированного фосфора с фрагментом PS_2E наиболее удобными в экспериментальной работе являются соответствующие

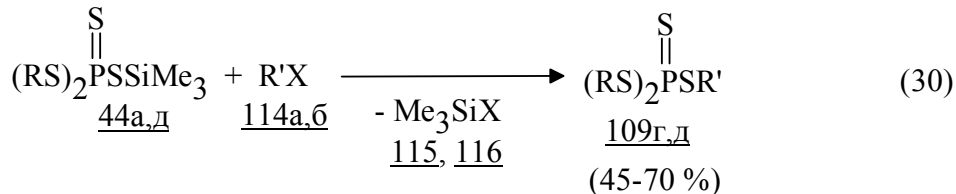
S-силиловые эфиры. Поскольку S-триметилсилилдитиофосфаты и дисилилтритиофосфонаты ранее вводили, в основном, в реакции присоединения по неопределённым связям органических соединений (Р.А. Черкасов и Г.А. Кутырев с сотр., 1978-1985 г.г., Й. Хан с сотр., 1986-1987 г.г.; Р.Дж. Рао с сотр., 1986 г.), данная работа направлена на разработку новых методов синтеза ФСОС на основе реакций замещения S-силиловых эфиров тиокислот четырехкоординированного фосфора с органическими и элементоорганическими соединениями. С этой целью в качестве полупродуктов использованы известные S-триметилсилиловые эфиры O,O-диалкилдитиофосфорных, диамидодитиофосфорных и ариламидодитиофосфоновых кислот



и новые S-триметилсилиловые эфиры диалкилтетратиофосфорных, смешанных S-алкил(амидо)дитиофосфорных, арилдитиофосфоновых и арилтритиофосфоновых кислот, смешанные O,S-дисилилдитиофосфонаты и S-силил-O-(O-силилалкил)дитиофосфонаты, полученные в данной работе.

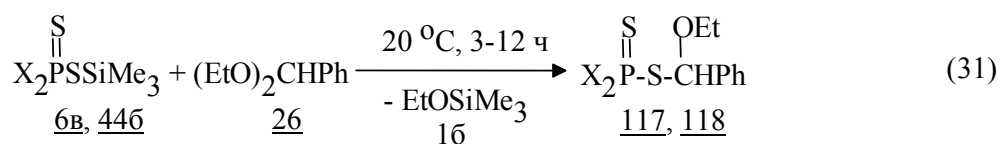


В качестве субстратов среди органических соединений выбраны доступные галоидные алкилы. Установлено, что в результате нагревания смеси диалкил(триметилсилил)тетратиофосфатов 44a,д с алкилгалогенидами 114a,б образуются труднодоступные другими методами триалкилтетратиофосфаты 109г,д, содержащие смешанные заместители (реакция 30).



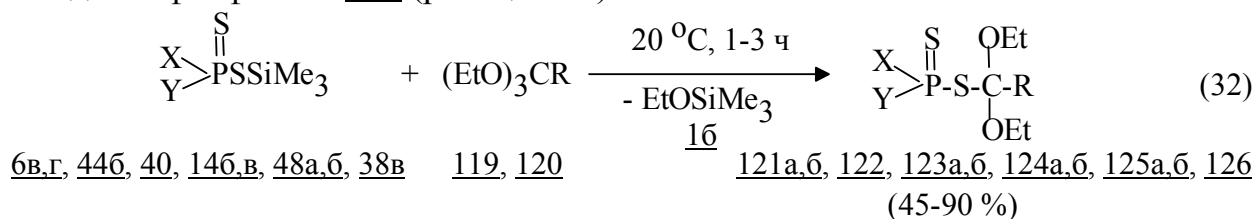
R = Pr, R' = Pr, X = Cl (44a, 114a, 109г, 116); R = Bu-*i*, R' = Bu, X = Br (44д, 114б, 109д, 116)

Таким образом, галоидные алкилы характеризуются низкой реакционной способностью в реакциях с силилтетратиофосфатами. Значительно более высокой активностью обладают ацетали по отношению к S-силиловым эфирам тиокислот четырехкоординированного фосфора. Найдено, что S-(1-этоксibenзил)-O,O-ди-*изо*-пропилдитиофосфат 117 получается из S-силилдитиофосфата 6в и ацетала 26 при ~20 °С (реакция 31). При действии силилтетратиофосфата 44б на ацеталь 26 синтезируется S,S'-диэтил-S''-(1-этоксibenзил)тетратиофосфат 118 с экзотермическим эффектом реакция 31). Таким образом, в мягких условиях данные реакции протекают с участием одной из двух связей O-C(H).



X = OPr-*i* (6в, 117), SEt (44б, 118) (45-89 %)

Ортоэфиры проявили более высокую химическую активность по сравнению с ацетальными в реакциях с S-силиловыми эфирами тиокислот четырехкоординированного фосфора. Найдено, что ортоэфиры муравьиной и уксусной кислот 119 и 120 вступают в реакции с S-триметилсилиловыми эфирами дитиофосфорных, диалкилтетратиофосфорных, диамидодитиофосфорных, дитиофосфоновых, тритиофосфоновых и амидодитиофосфоновых кислот 6в,г, 44б, 40, 14б,в, 48а,б и 38в при ~20 °С (в большинстве случаев, с экзотермическим эффектом) с образованием новых S-(1,1-диэтоксипропан-2-ил)-О,О-диалкилдитиофосфатов 121а,б, S,S'-диэтил-S''-бис(1-этоксипропан-2-ил)метилтетратиофосфата 122, S-(диэтоксипропан-2-ил)бис(диэтиламино)дитиофосфатов 123а,б, S-(1,1-диэтоксипропан-2-ил)-О-алкил-4-этоксифенилдитиофосфонатов 124а,б, S-(1,1-диэтоксипропан-2-ил)-S-алкил-4-метоксифенилтритиофосфонатов 125а,б и S-(1,1-диэтоксипропан-2-ил)диэтиламино-4-метоксифенилдитиофосфоната 126 (реакция 32).



R = H (119, 121а, 122, 123, 124а, 126), Me (120, 121б, 123б, 124б, 125а,б);

X = Y = OPr-*i* (6в, 121а);

X = 4-EtOC₆H₄, Y = OEt (14б, 124а);

X = Y = OBu (6г, 121б);

X = 4-EtOC₆H₄, Y = OBu-*i* (14в, 124б);

X = Y = SEt (44б, 122);

X = 4-MeOC₆H₄, Y = SPr (48а, 125а);

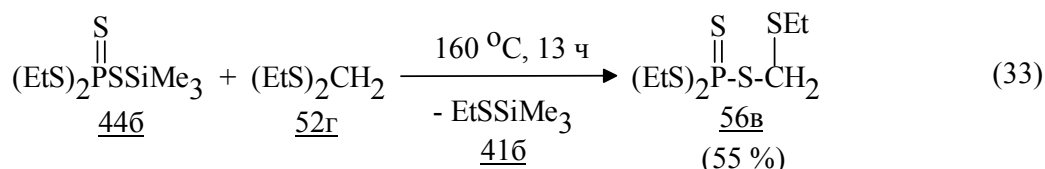
X = Y = Et₂N (40, 123а);

X = 4-MeOC₆H₄, Y = SBu (48б, 125б);

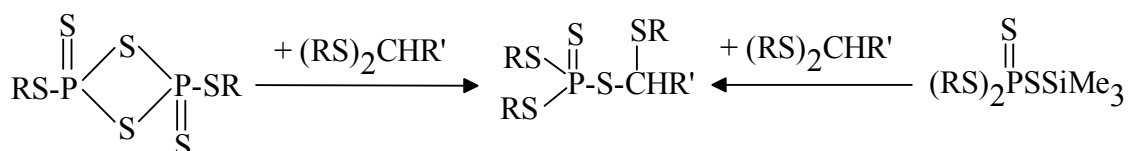
X = Y = Et₂N (40, 123б);

X = 4-MeOC₆H₄, Y = NEt₂ (38в, 126)

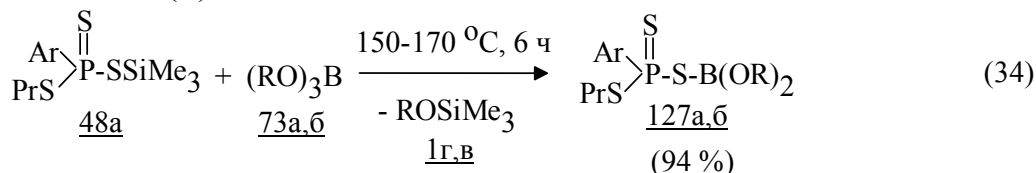
Таким образом, показана высокая тиофосфорилирующая способность S-силиловых эфиров тиокислот четырехкоординированного фосфора по отношению к ацетальным и ортоэфирам. В отличие от этого найдено, что S,S'-диэтил-S''-(1-этилтио)метилтетратиофосфат 56в с трудом синтезируется при взаимодействии тиоацеталей формальдегида 52г с диэтил(триметилсилил)тетратиофосфатом 44б в жестких условиях (реакция 33).



Следует отметить, что (1-алкилтио)алкилтетратиофосфаты можно получать встречными синтезами на основе алкильных гомологов реагента Дэви и силиловых эфиров тетратиофосфорных кислот.

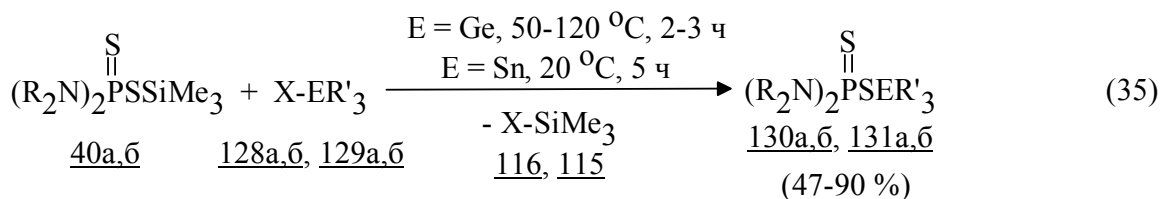


Таким образом, S-силиловые эфиры тиокислот четырехкоординированного фосфора служат в качестве удобных полупродуктов для тиофосфорилирования органических соединений. В связи с этим следует выяснить применимость S-силиловых эфиров тиокислот четырехкоординированного фосфора для P-функционализации элементоорганических соединений. В ряду соединений элементов III группы были выбраны доступные триалкилбораты. Методом ДТА определены условия образования продуктов в реакции S-триметилсилил-S-пропил-4-метоксифенилтритиофосфоната 48a с триалкилборатами. При действии S-силилтритиофосфоната 48a на триалкилбораты 73a,б при 150-170 °С образуются S-(S-пропил-4-метоксифенилтритиофосфонато)диалкилбораты 127a,б (реакция 34). Подчеркнем, что реакция 34 открывает еще один путь к синтезу S-борсодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора с фрагментом P(S)SB.



Ar = 4-MeOC₆H₄; R = Pr-*i* (73a, 127a, 1г), Bu-*i* (73б, 127б, 1в)

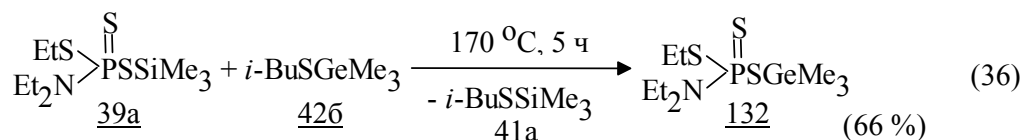
Среди производных элементов IV группы в реакции замещения с S-силиловыми эфирами тиокислот четырехкоординированного фосфора вовлечены бромгерманы и хлорстаннаны. Оптимальные условия реакций с участием триметилбромгермана найдены методом ДТА. Реакции S-силилбис(диэтиламидо)дитиофосфата 40a с трифенилбромгерманом 128a и S-силилбис(диметиламидо)дитиофосфата 40б с триметилбромгерманом 128б использованы для получения новых S-трифенил- и S-триметилгермилбис(диалкиламидо)дитиофосфатов 130a,б (реакция 35).



R = Et, R' = Ph, X = Br, E = Ge (40a, 128a, 130a, 116);
R = Me, R' = Me, X = Br, E = Ge (40б, 128б, 130б, 116);
R = Et, R' = Me, X = Cl, E = Sn (40a, 129a, 131a, 115);
R = Et, R' = Bu, X = Cl, E = Sn (40б, 129б, 131б, 115);

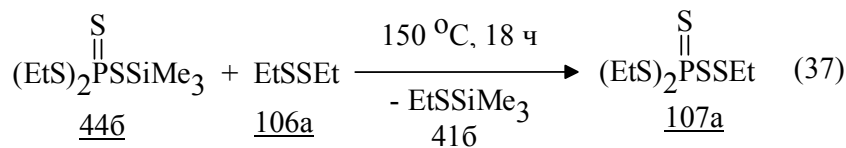
Удобным методом синтеза S-триалкилстаннилбис(диэтиламидо)дитиофосфатов 131a,б с высокими выходами (83-90 %) служит реакция S-триметилсилилбис(диэтиламидо)дитиофосфата 40a с триалкилхлорстаннанами 129a,б в мягких условиях (реакция 35). S-Гермил- и S-станнилдидиамиодитиофосфаты 130a,б и 131a,б представляют собой новые типы ФСОС с неизвестным ранее фрагментом N₂P(S)SE (E = Ge, Sn).

При замене атома брома на алкилтио-группу в производных германия происходит снижение реакционной способности в реакциях с S-силиловыми эфирами тиокислот четырехкоординированного фосфора. Так, S-триметилсилил-S-этил(диэтиламидо)-тритиофосфат 39a под влиянием триметил(*изо*-бутилтио)германа 42б превращается в S-триметилгермил-S-этил(диэтиламидо)тритиофосфат 132 в жестких условиях (реакция 36).

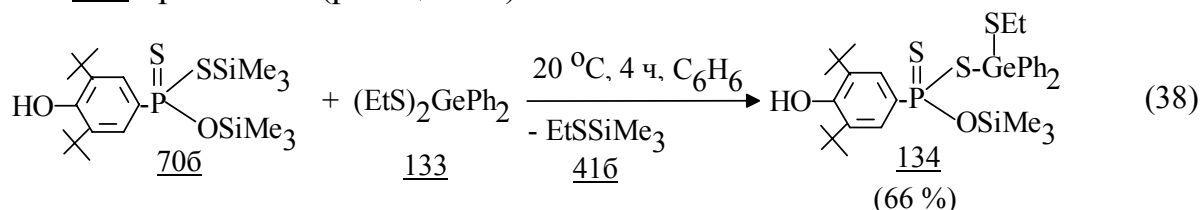


S-Гермиламидотрителиофосфат 132, имеющий фрагмент S(N)P(S)S-Ge, можно отнести к новому типу германийсодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора. Таким образом, реакции S-силиловых эфиров тиокислот четырехкоординированного фосфора с германий- и оловоорганическими соединениями перспективны для получения новых ФКОС с фрагментом P(S)SE (E = Ge, Sn).

В продолжение разработки новых методов синтеза ФКОС с фрагментом PS₂E в реакции замещения S-силиловыми эфирами тиокислот четырехкоординированного фосфора следует ввести соединения элементов главной подгруппы VI группы. Так, для получения S,S'-диэтил-S'',S''-этилтетратиолотионофосфата 107a использовано взаимодействие диэтил(триметилсилил)тетратиофосфата 44б с диэтилдисульфидом 106a (реакция 37).

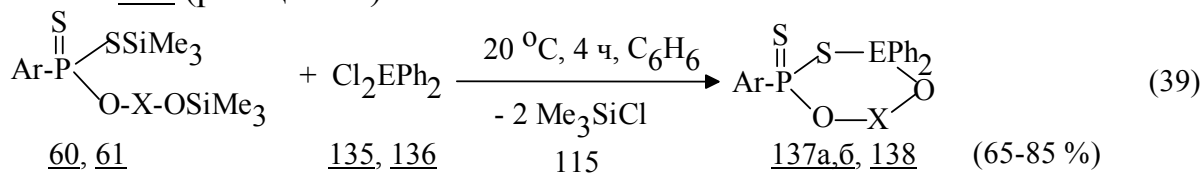


Таким образом, в рассмотренных выше реакциях замещения получены ФКОС открытоцепного строения. В связи с этим, представляет интерес получить на основе S-силиловых эфиров тиокислот четырехкоординированного фосфора гетероциклические ФКОС и установить структуру их предшественников. Для решения поставленной задачи необходимо исследовать реакции дисилиловых эфиров тиокислот четырехкоординированного фосфора с элементоорганическими соединениями, содержащими две уходящие группы. Найдено, что O,S-бис(триметилсилил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонат 70б образует с дифенил(диэтилдитио)германом 133 O-триметилсилил-S-(этилтио)дифенилгермил-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонат 134 при ~20 °C (реакция 38).



Таким образом, в мягких условиях реакция 38 осуществляется с разрывом наиболее активной связи S-Si и останавливается на стадии первичного продукта 134, который можно рассматривать в качестве “модели” предшественника, находящегося на пути к образованию фосфацикланов. Для синтеза гетероциклических ФКОС вместо

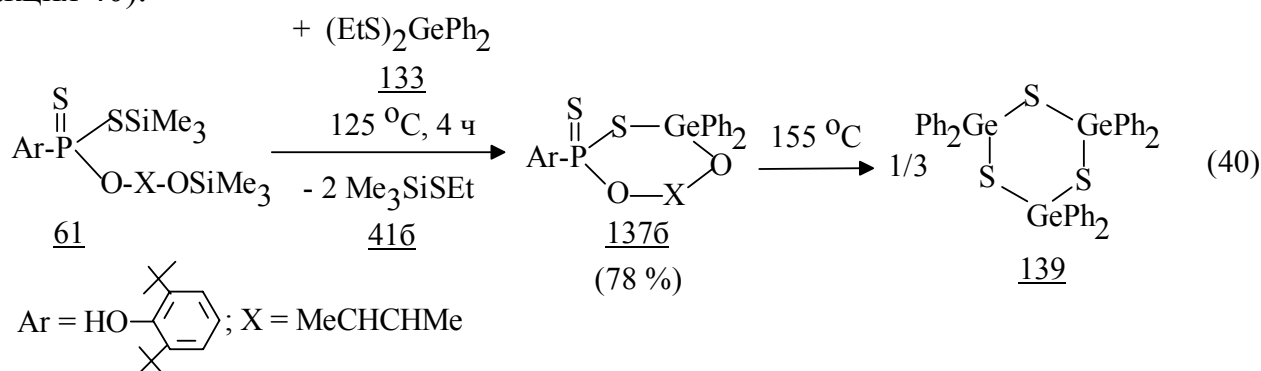
диалкилдитиогерманов использованы более активные дифенилдихлоргерман 135 и дифенилдихлорстаннан 136 в реакции с S-силил-О-(силокси)алкилдитиофосфонатами 60 и 61. В данной реакции в мягких условиях получают 2-арил-2-тиоксо-4,4-дифенил-6,7-диметил-1,5,3,2,4-диоксатиафосфагермепаны 137a,б и 1,5,3,2,4-диоксатиафосфастаннепан 138 (реакция 39).



X = MeCHCHMe;

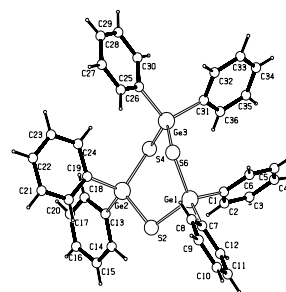
Ar = 4-MeOC₆H₄ (60, 137a, 138), HO-C₆H₂(Me)₂ (61, 138); E = Ge (135, 137a,б), Sn (136, 138)

Таким образом, дисилиловые эфиры тиокислот четырехкоординированного фосфора служат удобными полупродуктами для синтеза фосфацикланов. Структура фосфацикланов 137 наряду со спектральными методами подтверждена проведением встречного синтеза. Так, альтернативным способом получения фосфагермепана 137б является реакция S-силилдитиофосфоната 61 с дифенил(диэтилдитио)германом 133 (реакция 40).



Известно, что фосфацикланы с фрагментом P(S)S-Ge являются неустойчивыми веществами при нагревании (Дж. Баррау с сотр., 1986-1995 гг.). В связи с этим интересно изучить термическую стабильность полученных фосфагермепанов 137. Методом ДТА показано, что начало термических превращений соединения 137б приходится на 155 °С (табл. 7). В результате превращений при повышенных температурах получается кристаллический 1,3,5-гексафенил-2,4,6,1,3,5-тритиатригерморан 139, структура которого установлена методом РСА. Тритиатригерморан 139 кристаллизуется в термодинамически наиболее устойчивой конформации *твист-кресла* с чередующимися атомами германия и серы.

Таким образом, в основе синтеза фосфацикланов с эндоциклическим фрагментом P-S-E (E = Ge, Sn) лежит процесс тиофосфорилирования бифункциональнозамещенных элементоорганических соединений дисилиловыми эфирами тиокислот четырехкоординированного фосфора.



Следует отметить, что S-элементосодержащие производные тиокислот четырехкоординированного фосфора с фрагментом PS_2E синтезированы как на основе P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов, так и S-силиловых производных соответствующих тиокислот фосфора, что вывело целевые продукты в разряд доступных веществ. Среди полученных соединений проведен поиск веществ, обладающих практически полезными свойствами.

II.2. Токсические и биологические свойства производных тиокислот четырехкоординированного фосфора с фрагментом PS_2E ($E = C, Si, Sn, As, S$).

Оловоорганические производные тиокислот четырехкоординированного фосфора в качестве присадок к смазочным маслам

С целью поиска в ряду ФСОС пестицидов синтезированные производные тиокислот четырехкоординированного фосфора с фрагментом PS_2E ($E = C, Si, Sn, As, S$) были переданы на испытания в лаборатории химико-биологических исследований и фосфорсероорганических соединений ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, во Всероссийский научно-исследовательский институт химических средств защиты растений (г. Москва), во Всероссийский научно-исследовательский ветеринарный институт (г. Казань) и в Казанский научно-исследовательский институт эпидемиологии и микробиологии. Установлено, что большинство испытанных соединений является мало- и среднетоксичными. Исключение составляют трис(триалкилстаннил)тетратиофосфаты, обладающие высокой токсичностью. Высокой фунгицидной активностью обладают (1-алкилтио)алкилтритиофосфонаты, S-станнилтетратиофосфаты и S-станнил(арил)-дитиофосфонаты. Противогрибковые свойства по отношению к дрожжеподобным грибам обнаружены у S-силил-О-(силокси)алкилдитиофосфонатов и 1,5,3,2,4-диоксатиафосфагермепанов. S-(Дитиофосфонато)арсиниты и S-(амидодитиофосфонато)арсиниты проявили фунгистатическую активность по отношению к грибам родов *Fusarium* и *Alternaria*. Триалкилпентатиофосфаты, силилтетратиофосфаты и станнилтетратиофосфаты показали высокую инсектоакарицидную активность. Эффективно ингибируют рост сельскохозяйственных растений (1-алкилтио)бензилтритиофосфонаты, S-силилдитиофосфонаты, S-силилтритиофосфонаты и S-станнилдитиофосфонаты.

Диэтил(трибутилстаннил)тетратиофосфат, обладающий невысокой токсичностью, был передан в АО «Вакууммаш» (г. Казань) для испытания на трение и износ. Показано снижение коэффициента трения в 2 раза и уменьшение износа при использовании диэтил(трибутилстаннил)тетратиофосфата в качестве присадки к смазочным маслам.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Впервые проведено систематическое исследование реакций тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с широким рядом производных элементов главных подгрупп III, IV, V и VI групп, содержащих одинарные связи X-E ($X = O, N, S$; $E = B, C, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, S$), с ацеталями и тиоацеталями. Установлено, что изученные реакции приводят к продуктам «внедрения» фрагмента PS_2 тиофосфорилирующих агентов по связям X-E элементоорганических и органических

соединений. Осуществлен направленный синтез S-элементосодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора с фрагментом PS_2E .

2) Расширены синтетические возможности тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов путем разработки новых, общих методов синтеза S-элементосодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора. Большинство изученных реакций протекает в мягких условиях и может быть применено в качестве препаративных методов синтеза бор-, кремний-, германий-, олово-, свинец- и мышьяксодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора. Предложены более удобные, с небольшим числом стадий методы синтеза S-триорганилсилил-, гермил-, станнил- и плюмбилдитиофосфатов, исходя из промышленно доступного тетрафосфордекасульфида и его производных 2,4-бис(алкилтио)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидного строения. Использование ультразвукового облучения позволяет проводить реакции тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с триалкилборатами, алкилтиостаннанами, дистанилсульфидами и диалкилдисульфидными в более мягких условиях.

3. Найдена новая реакция гетероциклизации дисилиловых производных диолов под действием тетрафосфордекасульфида с образованием S-силиловых эфиров циклических дитиофосфорных кислот.

4. Впервые показано, что реакции ди-, три- и тетраалкоксисиланов, диаминосиланов, диалкокси- и диалкилдитиостаннатов, ацеталей и тиоацеталей, триалкилборатов, диалкиловых эфиров арсонистых и арсоновых кислот, триалкиларсенитов и бис(диорганиларсин)сульфидов, содержащих несколько связей X-E ($O-Si$, $N-Si$, $O-Sn$, $S-Sn$, $O-C$, $S-C$, $O-B$, $O-As$ или $S-As$), с тетрафосфордекасульфидом и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами в выбранных условиях протекают с разрывом одной из нескольких вышеуказанных связей и останавливаются на стадии образования монофосфорилированных продуктов с фрагментом PS_2E ($E = Si, Sn, C, B, As$). Впервые синтезированы трис(триалкилстаннил)тетратиофосфаты в реакции тетрафосфордекасульфида с бис(триалкилстаннил)сульфидами. Дисилиловые производные диолов и антраниловой кислоты реагируют с 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами с разрывом связи $O-Si$ и образованием S-силиларилдитиофосфонатов, содержащих фрагменты $P(S)S-Si$, $P-O-CH$ или $P-O-C(O)$. Расщепление связи $S-Si$ дисилилового эфира тиогликолевой кислоты при взаимодействии с реагентом Лоуссона приводит к силил(силоксикарбометил)арилтрितिофосфонату.

5) Глубина протекания реакций тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с соединениями элементов главных подгрупп III, IV, V и VI групп со связями X-E контролируется выбранным температурным режимом. Большинство реакций в мягких условиях останавливается на стадии образования первичных продуктов с фрагментом PS_2E . В реакциях тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с тетраалкоксисиланами, триалкилборатами, ацеталами, тиоацеталами, дисилиловым эфиром 2-аминобензойной кислоты, бис(триметилсилил)ацетамидом, S-этилдифенилтиофосфинитом и диалкилдисульфидными при более низкой температуре первоначально образуются продукты с фрагментом $P(S)S-X$ ($X = B(OR)_2, Si(OR)_3, C(OR)R', C(SR)R', SiMe_3, PPh_2, SR$), которые при возрастании

температуры выше их термической стабильности превращаются во вторичные, более устойчивые триалкилтетратиофосфаты, арилдитиофосфонаты, арилтритиофосфонаты, 2-(4-метоксифенил)-2-тиоксо-1,3,2-бензоксазафосфорин-4-он, O,S-дисилилдитиофосфонаты и сульфид исходного S-этилдифенилтиофосфинита.

6) На основе разработанных методов синтезированы новые типы бор-, углерод- (с заместителями), кремний- (в том числе S-силилдитиофосфаты с неопределенными заместителями), германий-, олово-, свинец-, мышьяк- и серосодержащих производных дитиофосфоновых, тритиофосфорных, тритиофосфоновых, тетратиофосфорных, амидотритиофосфорных, амидодитиофосфоновых и диамидодитиофосфорных кислот.

7) Неизвестные ранее типы S-арилтритиофосфонатов бора, S-гермиловых и S-станниловых производных диамидодитиофосфорных и смешанных амидотритиофосфорных кислот и семичленных фосфацикланов с эндоциклическим фрагментом P-S-E (E = Ge, Sn), а также фосфорсероорганические соединения с фрагментом PS₂X (X = SR, C(OR)R', C(SR)R') синтезированы при взаимодействии S-силиловых эфиров тиокислот четырехкоординированного фосфора, O,S-дисилилдитиофосфонатов и S-силил-O-(O-силилалкил)дитиофосфонатов с триалкилборатами, бром- и алкилтиогерманами, триалкилхлорстаннанами, дихлоргерманами, дихлорстаннанами и диалкилдитиогерманами, ацеталями, ортоэфирами и тиоацеталями.

8. Среди синтезированных фосфорсероорганических соединений найдены вещества, обладающие фунгицидной, фунгистатической, инсектоакарицидной и гербицидной активностью. Показана возможность использования диэтил(трибутилстаннил)тетратиофосфата в качестве присадки к смазочным маслам.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Nizamov I. S., Batyeva E. S., Pudovik A. N. New routes to phosphorus containing thioorganic compounds in terms of phosphorus sulfides. //14th Intern. Symp. on the Organic Chemistry of Sulfur: Abstracts of papers. - Lodz, 1990. A-P-10.
2. Nizamov I. S., Kuznetsov V. A., Al'metkina L. A. New approaches to synthesis of phosphorus containing organothiosilicon and organothiotin (IV) compounds. // 8th Conf. of Young Scientists on Organic and Bioorganic Chemistry: Abstracts. - Riga, 1991. P. 76-77.
3. Низамов И. С., Альметкина Л. А., Батыева Э. С., Альфонсов В. А., Пудовик А. Н. O,S-Бис(триметилсилил)-4-алкоксифенилдитиофосфонаты. // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1991. - № 9. - С. 2164.
4. А. с. 1735300 СССР. Способ получения S-триметилсилиловых эфиров дитио- и тетратиофосфорных кислот. / И. С. Низамов, В. А. Кузнецов, Э. С. Батыева, А. Н. Пудовик (СССР). // Бюлл. изобр. - 1992.- № 19.
5. А. с. 1735299 СССР. Способ получения S-триалкилстанниловых эфиров O,O-диалкилдитиофосфорных кислот. / И. С. Низамов, В. А. Кузнецов, В. А. Альфонсов, Э. С. Батыева, А. Н. Пудовик. (СССР). // Бюлл. изобр. - 1992. - № 19.
6. Низамов И. С., Кузнецов В. А., Батыева Э. С., Альфонсов В. А., Пудовик А. Н. S-Триметилсилилдитио- и тетратиофосфаты. // Изв. АН. Сер. хим. - 1992. - № 8. - С. 1933-1934.

7. Низамов И. С., Кузнецов В. А., Батыева Э. С., Альфонсов В. А., Пудовик А. Н. О,O-Диалкил-S-триалкилстаннилдитиофосфаты. // Журн. общ. химии. - 1992. - Т. 62, № 7. - С. 1665-1666.
8. Низамов И. С., Кузнецов В. А., Батыева Э. С., Альфонсов В. А. S-Триалкилсилил- и станнил-4-метоксифенилтритио- и дитиофосфонаты. // Изв. АН. Сер. хим. - 1992. - № 10. - С. 2457-2458.
9. Низамов И. С., Альметкина Л. А., Батыева Э. С., Альфонсов В. А., Пудовик А. Н. S,S-Алкил-S'-алкил(4-метоксифенил)тритиолотионфосфонаты. // Изв. АН. Сер. хим. - 1992. - № 8. - С. 1932-1933.
10. Nizamov I., Al'metkina L., Kuznetsov V. 1,3,2,4,-Dithiadiphosphetane-2,4-disulfides in the synthesis of organothiophosphorus compounds. // XIIth Intern. Conf. on Phosphorus Chemistry: Abstracts of posters. - Toulouse, 1992. I-12.
11. Nizamov I. S., Al'metkina L. A., Batyeva E. S., Al'fonsov V. A., Pudovik A. N. Reactions of 2,4-bis(4-alkoxyphenyl)-2,4-dithio-1,3,2λ⁵,4λ⁵-dithiadiphosphetanes with disulfides. New data on reactions with thioacetals and acetals. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 1992. - V. 72, N 1-4. - P. 229-236.
12. Батыева Э. С., Альфонсов В. А., Синяшин О. Г., Низамов И. С., Пудовик А. Н. Синтезы на основе фосфорсераорганических соединений. // 18-я Конф. по химии и технологии органических соединений серы: Тез. докл. - Казань, 1992, Часть 1. С. 7.
13. Низамов И. С., Батыева Э. С., Альфонсов В. А. Ангидриды тиокислот фосфора (IV) в синтезе фосфорсераорганических соединений. // 18-я Конф. по химии и технологии органических соединений серы: Тез. докл. - Казань, 1992, Часть 3. С. 191.
14. Низамов И. С., Гарифзянова Г. Г., Батыева Э. С. Синтез тиофосфорорганических соединений из элементных фосфора и серы. // 18-я Конф. по химии и технологии органических соединений серы: Тез. докл. - Казань, 1992, Часть 2. С. 89.
15. Низамов И. С., Гарифзянова Г. Г. Ультразвук в синтезе фосфорсераорганических соединений. // 18-я Конференция по химии и технологии органических соединений серы: Тез. докл. - Казань, 1992, Часть 2. С. 88.
16. Nizamov I., Batyeva E., Al'fonsov V., Pudovik A. Organophosphorus synthesis in terms of phosphorus sulfides. // XIIth Intern. Conf. on Phosphorus Chemistry: Abstracts of posters. - Toulouse, 1992. I-132.
17. Batyeva E. S., Al'fonsov V. A., Sinyashin O. G., Nizamov I. S. Synthesis in terms of organophosphorus compounds. // The 15th Intern. Symp. on the Organic Chemistry of Sulfur: Abstracts of papers. - Caen, 1992. P. 125.
18. Nizamov I. S., Kuznetsov V. A., Batyeva E. S., Al'fonsov V. A., Pudovik A. N. Convenient synthesis of S-trimethylsilyl esters of dithio- and tetrathiophosphoric acids. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 1993. - V. 79, N 1-4. - P. 179-185.
19. Nizamov I. S., Kuznetsov V. A., Batyeva E. S., Alfonsov V. A., Pudovik A. N. Facile methods of the synthesis of S-trialkylstannyl esters of dithio- and tetrathiophosphoric acids. // Heteroatom Chem. - 1993. - V. 4, N 4. - P. 379-382.
20. Низамов И. С., Кузнецов В. А., Батыева Э. С., Альфонсов В. А. Диалкил(триметилсилил)тетратиофосфаты. Синтез и превращения. // "Петербургские встречи". IX Междунар. симпоз. по химии фосфора: Тез. докл. - С.-Петербург, 1993. С. 173.

21. Низамов И. С., Альметкина Л. А., Гарифзянова Г. Г., Батыева Э. С., Альфонсов В. А. Триэтиловый эфир тетратиолотиотионофосфорной кислоты. // Изв. АН. Сер. хим. - 1993. - № 7. - С. 1310-1311.
22. Низамов И. С., Батыева Э. С., Альфонсов В. А., Пудовик А. Н. Реакционная способность сульфидов фосфора и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов. // "Петербургские встречи". IX Междунар. симпоз. по химии фосфора: Тез. докл. - С.-Петербург, 1993. С. 19.
23. Низамов И. С., Гарифзянова Г. Г., Батыева Э. С., Альфонсов В. А., Пудовик А. Н. Ультразвуковое и ультрафиолетовое облучения в синтезе тиофосфорорганических соединений. // "Петербургские встречи". IX Междунар. симпоз. по химии фосфора: Тез. докл. - С.-Петербург, 1993. С. 92.
24. Низамов И. С., Кузнецов В. А., Батыева Э. С., Альфонсов В. А. Диалкил(триметилсилил)тетратиофосфаты. Синтез и превращения. // "Петербургские встречи". IX Междунар. симпоз. по химии фосфора: Тез. докл. - С.-Петербург, 1993. С. 173.
25. Батыева Э. С., Альфонсов В. А., Синяшин О. Г., Низамов И. С. Синтезы на основе фосфорорганических соединений - пути к созданию технологичных методов получения органических соединений. // XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Химические проблемы экологии.: Тез. докл. - Минск, 1993. Т. 1. С. 81-82.
26. Низамов И. С., Батыева Э. С., Альфонсов В. А. Синтез тиофосфорорганических соединений на основе сульфидов фосфора и производных дитиадифосфетандисульфидов. // Журн. общ. химии. - 1993. - Т. 63, № 12. - С. 2653-2667.
27. Nizamov I. S., Al'metkina L. A., Garifzyanova G. G., Batyeva E. S., Al'fonsov V. A., Pudovik A. N. Reactions of tetrathiophosphorus decasulfide and 2,4-bis(alkylthio)-2,4-dithioxo-1,3,2λ⁵,4λ⁵-dithiadiphosphetanes with disulfides and thioacetals. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 1993. - V. 83. - P. 191-201.
28. Патент 2005723 РФ. Способ получения S-триалкилсилиловых и станниловых эфиров 4-метоксифенилдитио- или тритиофосфоновых кислот. / И. С. Низамов, В. А. Кузнецов, Э. С. Батыева (Россия). // Бюлл. изобр. - 1994. - № 1.
29. Nizamov I. S., Kuznetsov V. A., Batyeva E. S., Al'fonsov V. A., Pudovik A. N. Reactions of dithioxo-1,3,2λ⁵,4λ⁵-dithiadiphosphetanes with trialkylsilyl and stannyl derivatives. // Heteroatom Chem. - 1994. - V. 5, N 2. - P. 107-111.
30. Низамов И. С., Кузнецов В. А., Батыева Э. С., Альфонсов В. А. Диалкил(триметилсилил)тетратиофосфаты. Синтез и превращения. // Журн. общ. химии. - 1994. - Т. 64. - № 8. - С. 1333-1335.
31. Низамов И. С., Гарифзянова Г. Г., Батыева Э. С., Альфонсов В. А., Пудовик А. Н. Ультразвуковое и ультрафиолетовое облучения в синтезе тиофосфорорганических соединений. // Журн. общ. химии. - 1994. - Т. 64. - № 8. С. - 1336-1338.
32. Nizamov I. S., Batyeva E. S., Kuznetsov V. A. New methods of synthesis of S-triorganogermyl and stannyl esters of phosphorus (IV) thioacids. // XVIth Intern. Conf. on Organometallic Chemistry: Book of abstracts. - Brighton, 1994. - P. 6.

33. Nizamov I. S., Kuznetsov V. A., Batyeva E. S. S-Triorganogermanium esters of dithio- and tetrathiophosphoric-, and dithio- and trithiophosphonic acids. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 1994. - V. 88. - P. 67-73.
34. Nizamov I. S., Garifzyanova G. G., Batyeva E. S. Influence of ultrasonic irradiation on the reactivity of tetraphosphorus decasulfide and 2,4-dithioxo-1,3,2λ⁵,4λ⁵-dithiadiphosphetanes. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 1994. - V. 88. - P. 39-44.
35. Nizamov I. S., Kuznetsov V. A., Batyeva E. S. Dialkyl(trimethylsilyl)tetrathiophosphates in synthesis of substituted tetrathiophosphates. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 1994. V. 90. - P. 249-257.
36. Nizamov I. S., Al'metkina L. A., Kuznetsov V. A., Batyeva E. S. 2,4-N,N'-Bis(dialkyl-amido)-2,4-dithioxo-1,3,2λ⁵,4λ⁵-dithiadiphosphetanes. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 1994. - V. 92. - P. 139-147.
37. Nizamov I. S., Al'metkina L. A., Garifzyanova G. G., Sergeenko G. G., Batyeva E. S. Reactions of phosphorus sulfides (P₄S₅, P₄S₇ and P₄S₁₀) and 2,4-bis(alkylthio)-2,4-dithioxo-1,3,2λ⁵,4λ⁵-dithiadiphosphetanes with dialkyl disulfides and thioacetals in the presence of iodine. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 1995. - V. 102, N 1-4. - P. 71-81.
38. Nizamov I., Al'fonsov V., Batyeva E. Synthesis and properties of mixed organic derivatives of elements of III, IV and V groups and phosphorus (IV) thioacids. // XIII Intern. Conf. on Phosphorus Chemistry: Abstracts. - Jerusalem, 1995. - P. 17.
39. Nizamov I., Al'fonsov V., Batyeva E. Influence of iodine on phosphorus sulfides and homologues of Davy's reagent in organic reactions. // XIII Intern. Conf. on Phosphorus Chemistry: Abstracts. - Jerusalem, 1995. - P. 177.
40. Nizamov I. S., Matseevsky A. V., Batyeva E. S. Organoarsenic (III) derivatives of phosphorus (IV) thioacids. // The Fourth Intern. Conf. on Heteroatom chemistry: Abstracts of posters. - Seoul, 1995. - P. 314.
41. Низамов И. С., Кузнецов В. А., Альфонсов В. А., Батыева Э. С. Синтез и свойства смешанных органических производных элементов IIIB, IVB и VB групп и тиокислот фосфора (IV). // "Петербургские встречи". Симпоз. по органической химии: Тез. докл. - С.-Петербург, 1995. - 1 часть. - С. 150-151.
42. Низамов И. С., Мацеевский А. В., Сергеев Г. Г., Абалонин Б. Е., Батыева Э. С., Альфонсов В. А. Мышьякорганические эфиры тиокислот фосфора (IV). // 19-ая Всеросс. конф. по химии и технологии органических соединений серы: Тез. докл. - Казань, 1995. - II часть. - С. 211.
43. Низамов И. С., Сергеев Г. Г., Батыева Э. С., Альфонсов В. А., Никонов Г. Н. Борорганические эфиры тиокислот фосфора (IV). // 19-ая Всеросс. конф. по химии и технологии органических соединений серы: Тез. докл. - Казань, 1995. - II часть. - С. 212.
44. Низамов И. С., Мацеевский А. В., Батыева Э. С. Новые методы синтеза мышьякорганических производных тиокислот фосфора (IV). // VI Всеросс. конф. по металлоорганической химии: Тез. докл. - Н. Новгород, 1995. - часть 1. - С. 41.
45. Низамов И. С., Кузнецов В. А., Батыева Э. С., Альфонсов В. А., Пудовик А. Н. S-Арилдитио- и тритиофосфонаты триэтил- и трифенилсвинца. // Журн. общ. химии. - 1996. - Т. 66, - № 3. - С. 518-519.

46. Низамов И. С., Сергеев Г. Г., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. S-Дитиофосфаты диалкоксибора. // Журн. общ. химии. - 1996. - Т. 66, № 3. - С. 520.
47. Nizamov I., Al'fonsov V., Batyeva E. Synthesis and properties of mixed organic derivatives of elements of III, IV and V groups and phosphorus (IV) thioacids. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 1996. - V. 109-110, N 1-4. - P. 453-456.
48. Nizamov I., Al'fonsov V., Batyeva E. Influence of iodine on reactivity of phosphorus sulfides and homologues of Davy's reagent in organic reactions. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. 1996. - V. 111, N 1-4. - P. 94.
49. Al'fonsov V., Batyeva E., Nizamov I. New sulfur, silicon and phosphorus containing reagents. // 17th Intern. Symp. on the Organic Chemistry of Sulfur: Abstracts. - Tsukuba, 1996. - P. 56.
50. Nizamov I. S., Al'metkina L. A., Al'fonsov V. A., Batyeva E. S. Synthesis of organothio-phosphorus compounds in terms of phosphorus sulfides and 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides. // 17th Intern. Symp. on the Organic Chemistry of Sulfur: Abstracts. - Tsukuba, 1996. - P. 161.
51. Патент 2059645 РФ (1994). Способ получения S-трифенилгермиловых эфиров диалкилдитио- и тетратиофосфорных кислот. / И. С. Низамов, В. А. Кузнецов, Э. С. Батыева (Россия). // Бюлл. изобр. - 1996. - № 3. - С. 108.
52. Патент 2059644 РФ (1994). Способ получения S-триметил- и трифенилгермиловых эфиров 4-метоксифенилдитио- и тритиофосфоновых кислот. / И. С. Низамов, В. А. Кузнецов, Э. С. Батыева (Россия). // Бюлл. изобр. - 1996. - № 3. - С. 108.
53. Низамов И. С., Мацеевский А. В., Батыева Э. С. Абалонин Б. Е. S-4-Метоксифенил- и тритиофосфонаты фенол(метокси)- и диэтилмышьяка (III). // Журн. общ. химии. - 1997. - Т. 67, № 10. - С. 1751-1752.
54. Nizamov I. S., Matseevskii A. V., Batyeva E. S., Vandyukova I. I., Abalonin B. E., Shagidullin R. R. Reactions of Lawesson's reagent with arsenic (III) alkoxides. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 1997. - V. 126. - P. 137-143.
55. Nizamov I. S., Matseevskii A. V., Batyeva E. S., Vandyukova I. I., Abalonin B. E., Shagidullin R. R. Convenient methods for the synthesis of S-organothioarsenic(III) derivatives of tetrathiophosphoric and trithiophosphonic acids. // Heteroatom Chem. - 1997. - V. 8, N 4. - P. 329-331.
56. Nizamov I. S., Kuznetsov V. A., Batyeva E. S. Reactions of dithioxo-1,3,2λ⁵,4λ⁵-dithiadiphosphetanes with triorganolead derivatives. // Heteroatom Chem. - 1997. - V. 8, N 4. - P. 323-327.
57. Al'fonsov V., Batyeva E., Nizamov I. New sulfur, silicon and phosphorus containing reagents. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 1997. - V. 120-121. - P. 381-382.
58. Патент 2132333 РФ (1998). Способ получения диэтиларсинистых эфиров диизобутилтетратиофосфорной кислоты. // И. С. Низамов, А. В. Мацеевский, Э. С. Батыева. (Россия). // Бюлл. изобр. - 1999. - № 18(2). - С. 377.
59. Патент 2124520 РФ (1998). Способ получения S-диалкил-, алкилфенил- и дифенил-арсинистых эфиров 4-метоксифенилдитиофосфоновых кислот. // И. С. Низамов, А. В. Мацеевский, Э. С. Батыева (Россия). // Бюлл. изобр. - 1999. - № 1.

60. Альфонсов В. А., Низамов И. С. Органические реакции сульфидов фосфора. // В кн. Получение и свойства органических соединений серы. / Под ред. Л. И. Беленького. - М.: Химия, 1998. - С. 450-480.
61. Низамов И. С., Попович А. Е., Батыева Э. С. Новые данные о реакции тетрафосфордекасульфида с тетраэтоксисиланом. // Журн. общ. химии. - 1998. - Т. 68, № 10. - С. 1751.
62. Batyeva E. S., Nizamov I. S., Kursheva L. I., Frolova L. V. Synthesis of organophosphorus compounds in terms of elemental phosphorus, sulfur and their derivatives. // XIVth Intern. Conf. on Phosphorus Chemistry: Abstracts. - Cincinnati, 1998. LM5-1.
63. Nizamov I. S., Popovich A. E., Sergeenko G. G., Matseevskii A. V., Batyeva E. S. Silicon, boron and arsenic derivatives of phosphorus(IV) thioacids in synthesis of novel organothiophosphorus compounds. // XIVth Intern. Conf. on Phosphorus Chemistry: Abstracts. - Cincinnati, 1998. P14.
64. Nizamov I. S., Gibadullin R. R., Nizamov I. D., Batyeva E. S. Reactions of phosphorus sulfides with organophosphorus substances. // XIVth Intern. Conf. on Phosphorus Chemistry: Abstracts. - Cincinnati, 1998. P13.
65. Nizamov I. S., Sergeenko G. G., Batyeva E. S. New approaches to boron derivatives of dithiophosphoric and dithiophosphonic acids. // The Fifth Intern. Conf. on Heteroatom Chemistry: Abstracts. - London, Ontario, Canada, 1998. P-52.
66. Низамов И. С., Матеевский А. В., Сергеев Г. Г., Попович А. Е., Батыева Э. С. Синтез новых элементофункционализированных фосфорсераорганических соединений. // "Петербургские встречи-98". Симпоз. по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений: Тез. докл. - С.-Петербург, 1998. - С. 44.
67. Низамов И. С., Гибадуллин Р. Р., Низамов И. Д., Батыева Э. С. Реакции тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с фосфорорганическими соединениями. // "Петербургские встречи-98". Симпоз. по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений: Тез. докл. - С.-Петербург, 1998. - С. 170.
68. Батыева Э. С., Низамов И. С., Куршева Л. И., Фролова Л. В. Синтез фосфорорганических соединений на основе элементного фосфора, серы и их производных. // "Петербургские встречи-98". Симпоз. по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений: Тез. докл. - С.-Петербург, 1998. - С. 26.
69. Низамов И. С., Попович А. Е., Батыева Э. С. Новый семичленный гетероцикл - [2-(4-метоксифенил)]-2-тиоксо-4,4-дифенил-6,7-диметил-1,5,3,2,4-диоксатиафосфатгермепан - на основе реагента Лоуссона. // Журн. общ. химии. - 1998. - Т. 68, № 12. - С. 2059-2060.
70. Nizamov I. S., Matseevskii A. V., Batyeva E. S., Litvinov I. A., Gubaidullin A. T., Abalov B. E. Structure and thiophosphorylation of 10-chloro-9,10-dihydrophenarsazine. // XII Intern. Conf. on Chemistry of Phosphorus Compounds: Abstracts. - Kyiv, 1999. - P. 111.
71. Низамов И. С., Батыева Э. С., Низамов И. Д., Альфонсов В. А. Тиофосфорилирование фосфорорганических соединений сульфидами фосфора. // XX Всеросс. конф.

- по химии и технологии органических соединений серы: Тез. докл. - Казань, 1999. С. 136.
72. Batyeva E. S., Nizamov I. S., Kursheva L. I., Frolova L. V. Synthesis of organophosphorus compounds in terms of elemental phosphorus, sulfur and their derivatives. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 1999. - V. 144-146. - P. 77-80.
 73. Низамов И. С., Мацевский А. В., Батыева Э. С., Абалонин Б. Е., Альфонсов В. А. S-(N,N-Диэтиламино-4-метоксифенилдитиофосфонато)диэтиларсин. // Журн. общ. химии. - 1999. - Т. 69, № 6. - С. 1051.
 74. Nizamov I. S., Gibadullin R. R., Nizamov I. D., Batyeva E. S. Reactions of phosphorus sulfides with organophosphorus substances. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 1999. - V. 147. - P. 19.
 75. Nizamov I. S., Popovich A. E., Sergeenko G. G., Matseevskii A. V., Batyeva E. S. Silicon, boron and arsenic derivatives of phosphorus(IV) thioacids in synthesis of novel organothiophosphorus compounds. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 1999. - V. 147. - P. 21.
 76. Nizamov I. S., Matseevskii A. V., Batyeva E. S., Abalonin B. E., Azancheev N. M., Al'fonsov V. A. Reactions of dithioxo-1,3,2λ⁵,4λ⁵-dithiadiphosphetanes with arsenic derivatives containing the As-O, As-S and As-N bonds. // Heteroatom Chem. - 1999. - V. 10, N 7. - P. 670-675.
 77. Nizamov I. S., Sergeenko G. G., Batyeva E. S., Azancheev N. M., Al'fonsov V. A. Boron derivatives of dithiophosphoric acids. // Heteroatom Chem. - 2000. - V. 11, N 2. - P. 102-106.
 78. Nizamov I. S., Sergeenko G. G., Batyeva E. S., Azancheev N. M., Al'fonsov V. A. Dithiophosphoric acids and tetraphosphorus decasulfide in the synthesis of boron dithiophosphates. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 2000. - V. 158. - P. 157-166.
 79. Nizamov I. S., Popovich A. E., Batyeva E. S., Azancheev N. M., Al'fonsov V. A. Reactions of tetraphosphorus decasulfide and Lawesson's reagent with silanes containing a few Si-O bonds. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 2000. - V. 158. - P. 167-178.
 80. Batyeva E. S., Nizamov I. S., Sergeenko G. G., Nizamov I. D. New organosulfur compounds on the basis of phosphorus sulfides. // 19th Intern. Symp. on the Organic Chemistry of Sulfur: Abstracts. - Sheffield, UK, 2000. - C55.
 81. Nizamov I. S., Popovich A. E., Batyeva E. S., Al'fonsov V. A. New methods of syntheses of silyl derivatives of phosphorus(V) thioacids on the basis of tetraphosphorus decasulfide, 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides and bis(trimethylsilyl)acetamide. // Heteroatom Chem. - 2000. - V. 11, N 4. - P. 276-280.
 82. Nizamov I. S., Sorokina T. P., Matseevskii A. V., Krivolapov D. B., Gubaidullin A. T., Litvinov I. A., Batyeva E. S., Al'fonsov V. A. Synthesis, molecular and crystal structure, and properties of 10-propylthio-5,10-dihydrophenarsazine. // Heteroatom Chem. - 2000. - V. 11, N 4. - P. 287-291.
 83. Низамов И. С., Батыева Э. С., Низамов И. Д., Альфонсов В. А. Реакция 2,4-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфида с S-этилдифенилтиофосфинитом. // Журн. общ. химии. - 2000. - Т. 70, № 8. - С. 1392-1393.

84. Nizamov I. S., Batyeva E. S. Group 13 element derivatives of pentavalent phosphorus thioacids. Synthesis, structure and properties. // *Main Group Chem.* - 2000. - V. 3, N 2. - P. 117-127.
85. Nizamov I. S., Sergeenko G. G., Batyeva E. S., Azancheev N. M., Al'fonsov V. A. Reactions of 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides with alkyl borates. // *Main Group Chem.* - 2000. - V. 3, N 2. - P. 129-138.
86. Низамов И. С., Батыева Э. С., Низамов И. Д., Альфонсов В. А. S-Триалкилстаннил-бис(N,N-диэтиламидо)дитиофосфаты. // *Журн. общ. химии.* - 2001. - Т. 71, № 3. - С. 519.
87. Низамов И. С., Батыева Э. С., Низамов И. Д., Альфонсов В. А. Взаимодействие реагента Лоуссона с S,S'-(диэтилдитио)дибутилстаннаном. // *Журн. общ. химии.* - 2001. - Т. 71, № 3. - С. 522.
88. Nizamov I. S., Sorokina T. P., Nizamov I. D., Galimullina N. G., Batyeva E. S., Alfonsov V. A. New methods of synthesis of boron, germanium and tin derivatives of pentavalent phosphorus thioacids. // *Heteroatom Chem.* - 2002. - V. 13, N 1. - P. 27-35.
89. Низамов И. С., Батыева Э. С., Попович Я. Е., Сорокина Т. П., Альфонсов В. А., Галимуллина Н. Г. S-Силиловые эфиры тиокислот четырехкоординированного фосфора в синтезе фосфорсероорганических соединений. // 13-я Международная конференция по химии соединений фосфора. 4-й Международный симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений. "Петербургские встречи". Сборник научных трудов: Тез. докл. - С.-Петербург, 2002. - С. 61.
90. Батыева Э. С., Низамов И. С., Попович А. Е., Галимуллина Н. Г., Сорокина Т. П., Альфонсов В. А., Литвинов И. А., Криволапов Д. Б. Синтез гетероциклов и их предшественников на основе тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов. // 13-я Международная конференция по химии соединений фосфора. 4-й Международный симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений. "Петербургские встречи". Сборник научных трудов: Тез. докл. - С.-Петербург, 2002. - С. 97.
91. Батыева Э. С., Низамов И. С. Элементосодержащие производные тиокислот четырехкоординированного фосфора. // В кн. Юбилейный сборник избранных трудов членов Академии наук Республики Татарстан. / Под ред. С. Г. Дьяконова. - Казань.: Фолиантъ, 2002. - С. 23-26.
92. Batyeva E. S., Nizamov I. S., Popovich A. E., Nizamov I. D., Sergeenko G. G. Synthesis of organothiophosphorus compounds on the basis of tetraphosphorus decasulfide and 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides and their silylated derivatives. // 20th Intern. Symp. on the Organic Chemistry of Sulfur: Book of Abstracts. - Flagstaff, Arizona, USA, 2002. - PM15.
93. Низамов И. С., Сергеев Г. Г., Попович А. Е., Низамов И. Д., Батыева Э. С., Альфонсов В. А. Фосфорсероорганические соединения на основе 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов. Синтез и свойства. // *Журн. общ. химии.* - 2002. - Т. 72, № 9. - С. 1442-1452.

94. Низамов И. С., Попович А. Е., Галимуллина Н. Г., Батыева Э. С., Альфонсов В. А. О реакции О,S-бис(триметилсилил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоната с дифенил(диэтилдитио)германом. // Журн. общ. химии. - 2002. - Т. 72, № 9. - С. 1574-1575.
95. Nizamov I. S., Galimullina N. G., Nizamov I. D., Sorokina T. P., Popovich Ya. E., Batyeva E. S., Alfonsov V. A. Reactions of S-silyl esters of tetracoordinated phosphorus thioacids with acetals and ortho esters. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 2002. - V. 177, N 10. - P. 2415-2424.
96. Низамов И. С., Сергеенко Г. Г., Сорокина Т. П., Попович Я. Е., Еникеев К. М., Латыпов Ш. К., Батыева Э. С., Альфонсов В. А. 2-(О,О-Диалкилдитиофосфато)-2-тиоло-1,3,2-диоксабороланы и -боринаны. // Журн. общ. химии. - 2002. - Т. 72, № 10. - С. 1754-1755.